ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES ALCYNES A CHAINE DROITE

EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE POUR QUELQUES COMPOSÉS BENZÉNIQUES

José BAINVEL

Pau 1963

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

José BAINVEL
Ingénieur-Chimiste
Licenciée ès Sciences

=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=

lère Thèse : Action de l'amidure de sodium sur les alcynes à chaîne droite.

Effets de solvant en spectroscopie d'absorption ultraviolette pour quelques composés benzéniques.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen.

=-=-=-=-=-=-=

MM. R. ROMANET ..... Président

M. BERNARD .....)
A. THUILLIER .....) Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1962-1963

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Mathématiques pures)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme.	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur (Physique)
	BOURION	Professeur (Mathématiques)
	BACKES	Professeur (Chimie)
	TAMARI	Professeur associé (Mathématiques)
	DOGUET	Professeur sans chaire (Biologie végétale)
	CABANNES	Professeur sans chaire (Physique)
	RYBAK	Professeur sans chaire (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Professeur sans chaire (Physique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
Melle	COUILLAUD	Professeur sans chaire (Physique)
MM.	GEFFROY	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	BERNARD	Professeur sans chaire (Chimie)
	CHANTREL	Professeur sans chaire (Physique)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
	LEGROS	Maître de conférences (Physique)
	GAULT	Maître de conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de conférences (Physique)
Melle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de conférences (Physique)

.../

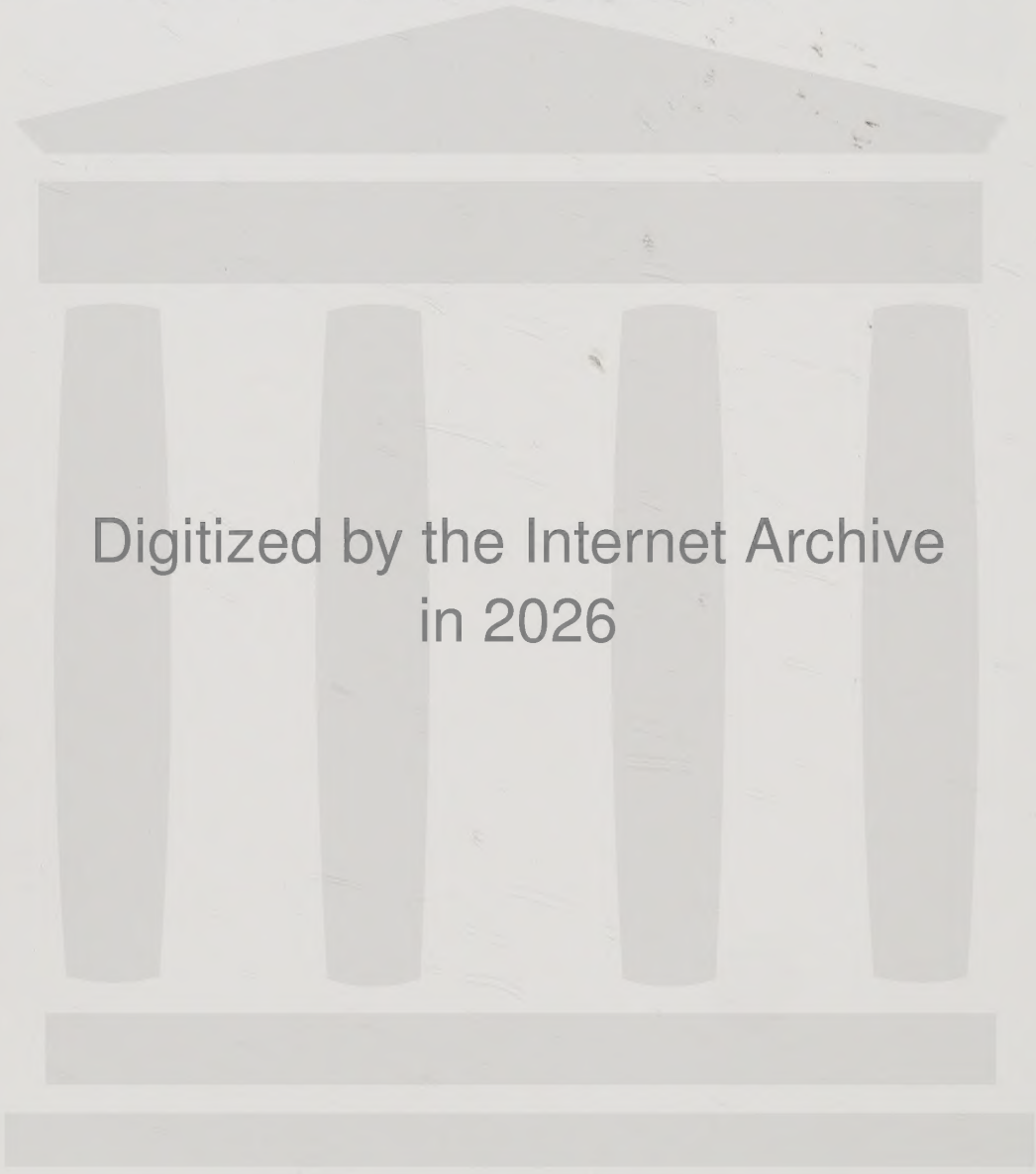
.../

MM.	BOK	Maître de conférences	(Physique appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de conférences	(Chimie)
	BOULLARD	Maître de conférences	(Biologie végétale)
	BLANCHETON	Maître de conférences	(Mathématiques)
	THUILLIER	Maître de conférences	(Chimie)
	MERCOUROFF	Maître de conférences	(Physique)
	VALENTIN	Maître de conférences	(Physique)
	SIGNORET	Maître de conférences	(Zoologie)
	CACHON	Maître de conférences	(Zoologie)
	PASTOUR	Maître de conférences	(Chimie)
Mme.	GHINEA	Chargée d'Enseignement	(Mathématiques)

M. CAUCAL — Conseiller Administratif, Chef des services administratifs des Facultés de Droit et de Sciences.

A Monsieur le Professeur ROMANET
en témoignage de ma profonde reconnaissance

A mes parents


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0004

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de Monsieur le Professeur R. ROMANET. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et les conseils qu'il m'a donnés.

Je prie Monsieur le Doyen LOZAC'H de croire à ma sincère reconnaissance.

Je remercie Messieurs les Professeurs BERNARD et THUILLIER d'avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime également ma reconnaissance à

- Monsieur WOJTKOWIAK, actuellement Professeur à la Faculté des Sciences de Nantes, pour les conseils et les suggestions qu'il m'a apportés au laboratoire,

- Monsieur WIEMANN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a permis d'effectuer dans son Laboratoire les mesures de constante diélectrique et de moment dipolaire.

Enfin il m'est agréable de remercier Mme Goré, M. Tachon, M. Le Marchand et le personnel des différents services de la Faculté des Sciences de Caen pour l'aide qu'ils m'ont apportée, ainsi que tous mes camarades et amis qui, de près ou de loin, ont pu faciliter ce travail.

TABLE DES MATIERES

page

PREMIERE PARTIE

ISOMERISATION DES ALCYNES ET DES ALCADIENES A DOUBLES LIAISONS CUMULEES SOUS L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM 1

- PREPARATION DES ALCADIENES A DOUBLES LIAISONS CUMULEES 2
- METHODE D'ANALYSE DU MELANGE D'ISOMERISATION 4
- RESULTATS EXPERIMENTAUX 6
- CONCLUSIONS 8

PARTIE EXPERIMENTALE 11

- OCTYNES 11
- ALCADIENES-1,2 et ALCADIENES-2,3 11
- AMIDURE DE SODIUM 14
- ISOMERISATION 14
- SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE 15

BIBLIOGRAPHIE 16

DEUXIEME PARTIE

EFFETS DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DE LA REGION 2600 Å DU BENZENE ET DE QUELQUES DERIVES BENZENIQUES 18

A. ASPECT THEORIQUE DES EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE 18

B. ETUDE DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DE LA REGION 2600 Å DU BENZENE ET DE QUELQUES COMPOSES BENZENIQUES 28

I. INTRODUCTION 28

II. ETUDE EXPERIMENTALE 28

III. RESULTATS ET DISCUSSION 32

BIBLIOGRAPHIE 35

PREMIERE PARTIE

ISOMERISATION DES ALCYNES ET DES ALCADIENES A DOUBLES LIAISONS CUMULEES SOUS L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM.

On sait depuis les travaux de FAVORSKY (1) que le passage des alcynes-1 aux alcynes-2 isomères se produit sous l'action de la potasse alcoolique. On a constaté ultérieurement que la transformation n'était pas complète et il semble bien que l'on arrive à un équilibre alcyne-1, alcadiène-1,2, alcyne-2 où ce dernier corps, isomère thermodynamiquement le plus stable (*), prédomine très largement (2,3).

Le passage inverse d'un alcyne-2 à l'alcyne-1 isomère a également été observé pour la première fois par FAVORSKY (4) sous l'action du sodium à température supérieure à 100°, puis confirmé par d'autres expérimentateurs (5,6). Le produit obtenu est en fait l'alcyne-1 sodé et l'hydrogène ainsi libéré entraîne la formation d'une petite quantité d'alcène par hydrogénation de la triple liaison.

BOURGUEL a montré plus tard (7) que l'on arrivait au même résultat, sans production d'alcène, sous l'action de l'amidure de sodium mis en suspension dans un solvant inerte, les meilleurs résultats étant obtenus à des températures de l'ordre de 150°. Il a constaté qu'il se forme également de l'alcadiène-1,2 (8). Les alcynes-3 subissent aussi la transposition en alcynes-1 mais la vitesse d'isomérisation, dans les mêmes conditions expérimentales, est plus faible que pour les alcynes-2 (9).

La transposition de dodécyne-5 et de dodécyne-6 a été signalée (10).

(*) La plus grande stabilité thermodynamique des alcynes-2 doit certainement être rattachée à l'hyperconjugaison de 5 atomes d'hydrogène avec la triple liaison.

L'action de l'amidure de sodium sur les alcadiènes-1,2, annoncée par MEUNIER et DESPARMET (11), a été étudiée d'abord par BOUIS (12) qui a montré que ces composés conduisaient aux alcynes-1 isomères dans les conditions expérimentales où les alcynes-2 conduisent aux alcynes-1. L'isomérisation se fait avec un excellent rendement. Ces résultats ont conduit BOURGUEL a admettre que la transposition alcyne-2 en alcyne-1 se fait par l'intermédiaire de l'alcadiène-1,2.

Nous avons repris le problème de l'isomérisation sous l'action de l'amidure de sodium et envisagé plus spécialement le cas des octynes -2 et -3 et des octadiènes-1,2 et -2,3. A cette fin nous avons tout d'abord préparé ces composés à l'état pur.

La préparation d'alcynes à l'état pur a été revue récemment (13).

PREPARATION DES ALCADIENES A DOUBLES LIAISONS CUMULEES

Trois méthodes générales permettent d'obtenir des diénes-1,2 et -2,3 tant en chaîne droite que ramifiée.

1) A partir de dérivés halogénés [généralisation de la méthode de GUSTAVSON et DEMJANEFF (14)].

- Un alcool ∝-éthylénique $\geq C{=}CH{-}\underset{|}{C}{-}OH$ traité par le brome et le tribromure de phosphore conduit à la tribromhydrine $\geq CBr{-}CHBr{-}\underset{|}{C}Br$. Celle-ci, traitée par la potasse en morceaux, perd une molécule d'acide bromhydrique, puis, par action du zinc dans l'alcool éthylique bouillant, une molécule de brome. BOUIS a ainsi fait la synthèse de plusieurs carbures alléniques (15,16).

- les dérivés dihalogénés du type

$$\begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!CBr{-}CHBr{-}R_3 \qquad \text{ou} \qquad \begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!CH{-}CCl_2{-}R_3$$

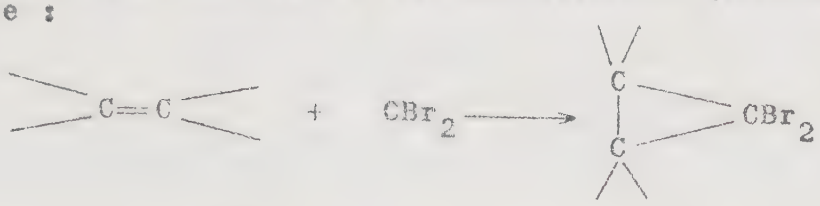
permettent d'obtenir des dienes à liaisons cumulées par action de la potasse alcoolique (17-20).

En fait la méthode est longue, les rendements sont faibles et les carbures alléniques obtenus sont en général très impurs (présence de carbures éthyléniques en particulier).

2) Méthode de DOERING et HOFFMAN (21-28).

Elle comporte deux étapes :

a) réaction d'un composé du carbone divalent (dibromocarbène) sur un alcène :

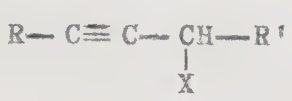


on obtient un dibromo-1,1 cyclopropane substitué.

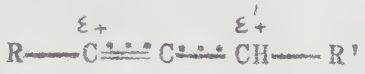
b) par action du magnésium ou du sodium ce corps donne le composé allénique par ouverture du cycle et formation de $MgBr_2$ ou NaBr.

3) Méthode basée sur la transposition propargylique [Prévost, Gaudemar (24,25)].

Etant donnée une molécule propargylique

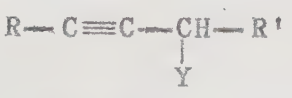


l'ion mésomère est

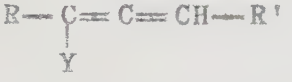


En présence de Y^- on peut avoir (substitution nucléophile) :

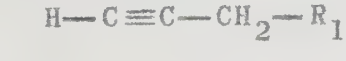
- la réaction normale de substitution qui donne l'acétylénique correspondant



- la réaction de transposition qui donne



Ainsi par réaction d'échange entre le bromure de propargyle $H-C\equiv C-CH_2Br$ et un organo-magnésien R_1MgX on obtient l'alcyne-1 et l'alcadiène-1,2 isomère (24,25) :



$$R_1 - CH = C = CH_2$$

par réaction d'échange entre le bromo-3 butyne-1

$$H - C \equiv C - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$$

et un organo-magnésien on obtient l'alcyne-1 méthylé en 3 et l'alcadiène-2,3 isomère (26) :

$$H - C \equiv C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - R_1$$

$$R_1 - CH = C = CH - CH_3$$

METHODE D'ANALYSE DU MELANGE D'ISOMERISATION

Nous avons préparé à l'état pur les octynes-1,-2,-3 et -4, les octadiènes-1,2, -2,3 et -1,3 et les possibilités d'analyse du mélange de ces composés ont été étudiées.

1) Mise en oeuvre de la chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons testé au point de vue de la sélectivité différents adsorbants (phtalate de nonyle, squalane, graisse Apiezon, huiles de Silicone) déposés sur deux supports différents : célite et "firebrick". Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'huile de silicone E 203 déposée sur célite. Avec une colonne de longueur deux mètres on sépare ainsi facilement octyne-1, octyne-2 et le mélange octyne-3, octyne-4, octadiènes-1,2 -2,3 et -1,3. Nous n'avons pas réussi à séparer ces cinq derniers corps par chromatographie en phase gazeuse.

2) Mise en oeuvre de la spectroscopie Raman et infrarouge.

L'analyse directe par spectroscopie du mélange d'isomérisation présente de sérieuses difficultés : l'octyne-1 donne des complexes d'association moléculaire avec les octynes et les octadiènes (liaison par pont hydrogène donnée par l'hydrogène acétylènique vrai et les doublets π des liaisons multiples (27 et 29-31). Il en résulte qu'en spectroscopie d'absorption la loi de Beer n'est pas vérifiée. Des difficultés analogues se présentent en spectroscopie d'émission Raman pour les intensités intégrées (31). Aussi l'analyse spectroscopique n'a été utilisée que sur le mélange d'isomérisation séparé au préalable de l'octyne-1, ce dernier corps étant précipité sous forme de complexe argentique.

L'ensemble octyne-3 et octyne-4 peut être caractérisé

en émission Raman (32,13) par deux raies intenses à 2234-2235 et 2296-2292 cm^{-1} dont l'une, sans doute la première (13), correspond à ν (C≡C) (*) ; les différents octadiènes n'ont pas d'émission Raman dans cette région.

Les octadiènes-1,2 et -2,3 peuvent être dosés en bloc en spectroscopie infrarouge en utilisant l'absorption très forte correspondant à la vibration de valence antisymétrique ν (C=C=C) située à 1950 cm^{-1}.

En émission Raman l'allène donne une raie à 1070 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence symétrique ν (C=C=C). PIAUX et coll. (33) ont montré que les alcadiènes-1,2 aliphatiques donnent dans cette région deux raies l'une vers 1100, l'autre vers 1130 cm^{-1}. Nous avons observé pour l'octadiène-1,2 deux raies à 1110 et 1130 cm^{-1} ; pour l'octadiène-2,3 par contre on note les raies 1110 et 1150 cm^{-1}. Les raies 1130 et 1150 cm^{-1} permettent de distinguer ces deux octadiènes et éventuellement de les doser par comparaison avec des mélanges de composition connue en utilisant les aires intégrées des bandes d'émission ; l'erreur relative est inférieure à 1 % pour des fractions molaires de l'ordre de 0,5 , d'environ 5 % pour des fractions molaires voisines de 0,05.

L'octadiène-1,3 est décelable, même à une concentration inférieure à 0,5 % , par la forte absorption infrarouge vers 1780 cm^{-1} caractéristique des diènes conjugués. Une confirmation de la présence d'un composé diénique conjugué peut être faite en examinant le spectre d'absorption avant et après traitement du mélange d'isomérisation par l'anhydride maléique.

3) Mise en oeuvre de la résonance magnétique nucléaire.

La résonance magnétique nucléaire permet de déceler facilement la présence d'octadiènes, l'absorption de RMN relative aux protons portés par les carbones d'hybridation sp^2 dans ces composés étant nettement distincte de celle due aux protons portés par les carbones d'hybridation sp^3 ou sp (27). De plus, il est possible de doser en bloc tous les octadiènes présents dans le mélange d'isomérisation, même en présence du solvant (benzène).

(*) On a 2233 et 2302 pour l'octyne-2 et 2117 cm^{-1} pour l'octyne-1 (13).

Dans le cas particulier où le mélange à analyser contient seulement (**) :

octyne-1	concentration :	C_1
octyne-2	"	C_2
octadiène-1,2	"	C_3
octadiène-2,3	"	C_4

la chromatographie en phase gazeuse fournit les rapports

$$\frac{C_2}{C_1} \qquad \text{et} \qquad \frac{C_2}{C_3 + C_4}$$

(ou tout autre couple de rapports équivalents), la RMN fournit le rapport

$$\frac{3\,C_3 + 2\,C_4}{14\,(C_1 + C_2) + 11\,C_3 + 12\,C_4}$$

d'où l'on tire la composition du mélange d'isomérisation.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des essais préliminaires ont montré qu'à des températures supérieures à 100°C l'isomérisation est très rapide si l'on agite fortement le mélange réactionnel. Aussi avons-nous opéré sans agitation, les produits étant placés dans un tube cylindrique à axe vertical. Dans ces conditions on peut penser que la vitesse d'isomérisation est pratiquement indépendante de la masse d'amidure de sodium présente dès l'instant que la surface de séparation occupe une section droite du tube ; c'est bien ce que l'expérience confirme.

L'action de l'amidure de sodium a été étudiée sur les composés suivants : octyne-2, octadiène-1,2 octadiène-2,3.

(**) résultats analogues si l'on a seulement octyne-1, octyne-2, octadiène-1,2 et octadiène-1,3 ou octyne-1, octyne-2, octadiène-2,3 et octadiène-1,3.

Dans les conditions précisées ci-dessus on a fait varier les facteurs suivants : température et durée de l'opération. Le solvant utilisé est le benzène.

Dans aucun cas on a mis en évidence la formation d'octadiène conjugué. Nous avons vérifié de plus qu'aux températures utilisées dans les expériences ci-dessous :

- il n'y a pas d'isomérisation en l'absence d'amidure de sodium,
- l'addition de quelques pour cents de soude ou de carbonate de sodium à l'amidure de sodium utilisé ne modifie pratiquement pas les résultats obtenus.

Des essais comparatifs ont également été faits avec de l'amidure de sodium commercial frais (pureté 95 %) ; ils ont donné des résultats très voisins.

1) Action sur l'octyne-2

A température inférieure à 50°C la réaction est très lente. Le tableau I donne les principaux résultats obtenus à 125 et à 175°C.

TABLEAU I

Action de l'amidure de sodium sur l'octyne-2

Température (°C)	Durée (en h)	Composition du mélange obtenu (en %)		
		octyne-2	Octadiène-1,2	Octyne-1
125	3	97,5	1,4	1,1
	4	96,8	1,6	1,6
	10	89,5	4	7
	24	61,2	14,6	24,2
	35	42,5	18	39,5
	48	23,5	19	57,5
	60	9	17,5	73,5
175	3	69,5	8	22,5
	4	62,5	10	27,5
	10	35,5	19,5	45
	16	19,5	24	56,5
	30	7	19	74
	48	1,5	4,5	94
	60	0	$\sim$ 1	99

TABLEAU II

Action de l'amidure de sodium sur l'octadiène-1,2

Température (°C)	Durée (en h)	Composition du mélange obtenu (en %)		
		Octyne-2	Octadiène-1,2	Octyne-1
50	6	6	94	0
	12	14,5	85,5	0
	24	40	60	0
	34	67,5	32,5	$<0,5$
	48	99	$\sim$ 1	$<0,5$
	60	96	$\sim$ 1	$\sim$ 3
	72	92	2	6
100	6	64,5	18,5	17
	12	64	12	24
	18	56	14	30
	24	45	15	40
	30	45	15	40
	42	36,5	16	47,5
	60	21,5	10,5	68
125	3	50	47	3
	7	76,5	7	16,5
	12	71	8	21
	24	59	11	30
	40	43	12	45
	48	35	11	54
175	1	79	2	19
	3	66	7	27
	6	48,5	13	38,5
	10	30	14	56
	18	5,5	8,5	86
	30	2	1,5	96,5
200	6	1,5	1,5	97
	18	1,5	1,5	97

2) Action sur l'octadiène-1,2

Elle est particulièrement intéressante. Le tableau II rassemble les résultats les plus importants. On notera qu'au début l'isomérisation "rétrograde" en quelque sorte par formation d'octyne-2. En particulier à 50°C la transformation en octyne-2 est presque totale au bout de 48 heures.

3) Action sur l'octadiène-2,3

Quelques expériences seulement ont été faites ; elles sont mentionnées dans le tableau III. Partant d'octadiène-2,3 dans les conditions expérimentales précisées on n'a pas mis en évidence d'octyne-3, c'est à dire que la teneur du mélange d'isomérisation en ce composé est inférieure à 1,5 % environ.

On constate que l'isomérisation en octyne-1 est beaucoup plus lente que lorsqu'on part d'octyne-2 ou d'octadiène-1,2.

TABLEAU III

Action de l'amidure de sodium sur l'octadiène-2,3

Température (°C)	Durée (en h)	Composition du mélange obtenu (en %)			
		Octadiène-2,3	Octyne-2	Octadiène-1,2	Octyne-1
100	6	90	10	0	0
	18	79	21	0	0
	24	74	26	0	0
	40	62,5	35,5	<1	2
	64	48	46	<1	6
	120	36	40	~ 1	23
	168	24	28	2	46

CONCLUSIONS

Des résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

1) On peut admettre que la migration de la triple liaison dans un alcyne se fait par l'intermédiaire des alcadiènes isomères à doubles liaisons cumulées. Des expériences partant d'octyne-3 ou d'octyne-4 sont en cours au laboratoire.

2) On peut penser que les isomérisations observées résultent des équilibres suivants :

octadiène-2,3 ⇌ octyne-2

octyne-2 ⇌ octadiène-1,2

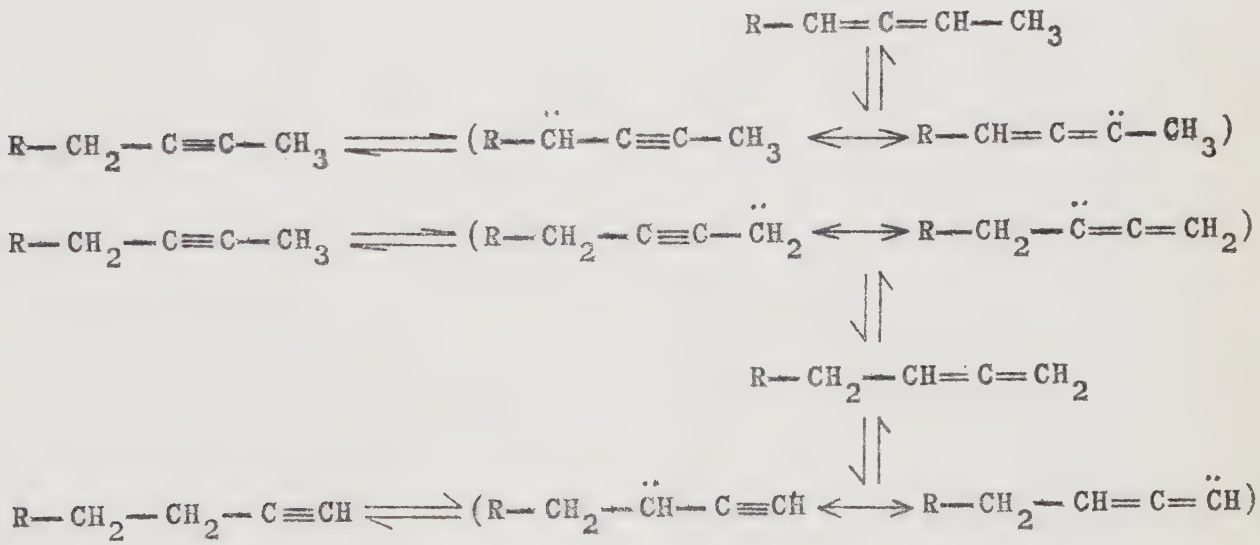
octadiène-1,2 ⇌ octyne-1

Les expériences faites en partant d'octadiène-1,2 sont particulièrement probantes à cet égard.

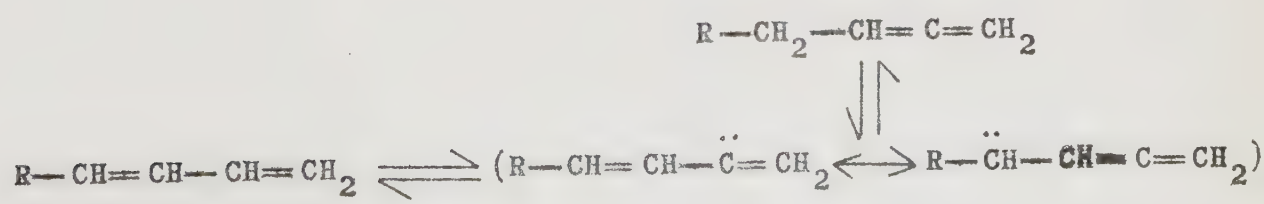
La formation du dérivé sodé de l'octyne-1 déplace tous ces équilibres en faveur du deuxième membre d'où finalement la transformation complète en octyne-1.

Le premier des équilibres ci-dessus n'a pas été mis en évidence (3) dans l'action de la potasse alcoolique sur l'octyne-2 ou l'octadiène-2,3 mais il est possible qu'il soit très lent à s'établir dans les conditions expérimentales utilisées.

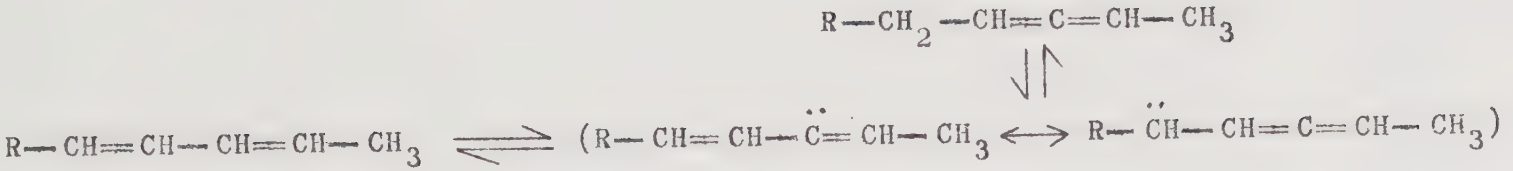
3) Les résultats obtenus sont compatibles avec le mécanisme proposé par T. Jacobs et coll (2, 3) qui admet l'arrachement d'un proton par la base. On aurait ici



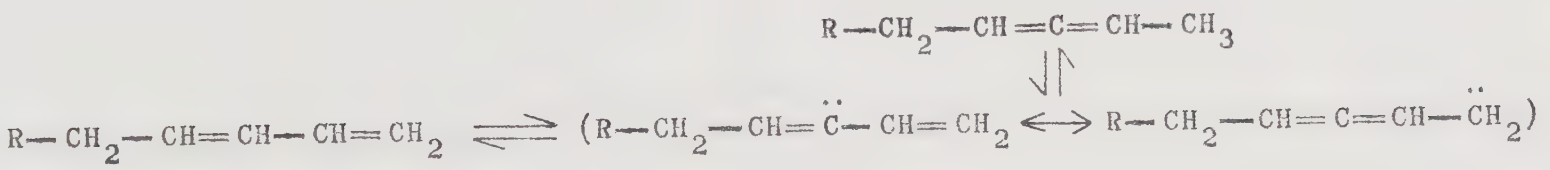
Il reste toujours difficile d'expliquer pourquoi les systèmes alléniques n'évoluent pas vers les systèmes diéniques conjugués isomères (3).



De même



ou



PARTIE EXPERIMENTALE

OCTYNES :

Les octynes ont été préparés et purifiés suivant la méthode décrite précédemment (13). Les produits utilisés présentaient les caractéristiques suivantes :

	Eb_{760}	n_D^{20}
Octyne-1.....	125,5	1,4160
Octyne-2.....	136	1,4273
Octyne-3.....	133	1,4252
Octyne-4.....	131,5	1,4248

ALCADIENES-1,2 ET ALCADIENES-2,3 :

Nous avons utilisé la méthode de préparation basée sur la transposition propargylique.

Butyne-1 ol-3 : $CH_3—CH_2OH—C\equiv CH$

Ce composé a été préparé par la méthode de HENNION et MURRAY (34) : action de l'aldéhyde éthylique sur l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide.

Dans un ballon à trois cols, équipé d'un agitateur central et d'un condenseur à mélange carboglace-acétone, on prépare d'abord, dans l'ammoniac liquide et en présence de nitrate ferrique (13), l'acétylure de sodium correspondant à quatre atome-grammes (92 g) de sodium. Quatre moles (176 g) d'aldéhyde éthylique dissoutes dans 200 ml d'éther anhydre sont alors introduites très lentement. Après trois heures environ d'agitation on ajoute 700 ml d'éther anhydre et on laisse reposer. Au bout de vingt quatre heures la majeure partie de l'ammoniac est évaporée. L'alcoolate formé est alors hydrolysé avec de la glace pilée ; après décantation la couche éthérée est neutralisée par une solution étendue et glacée d'acide chlorhydrique.

A la distillation l'alcool acétylénique passe sous forme d'azéotrope. Le produit est séché sur chlorure de calcium, puis purifié par distillation de précision.

$E_{155} = 68°$ $\quad n_D^{20} = 1,4262$ $\quad$ Rdt : 33 %

Bromure de propargyle (Bromo-3 propyne-1) : $BrCH_2—C\equiv CH$.

Il a été préparé par la méthode de KIRRMANN (35) :

estérification de l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore en présence de pyridine. On a utilisé l'alcool commercial, pureté 98 % ; la pyridine est séchée sur potasse au préalable.

Dans un ballon de deux litres à trois tubulures (agitateur central, ampoule à brome et réfrigérant) on introduit deux moles plus 10 % (soit 600 g) de tribromure de phosphore et quelques gouttes de pyridine. Six moles (336 g) d'alcool propargylique contenant 20 % de pyridine sont ensuite ajoutées goutte à goutte. La réaction étant fortement exothermique il y a intérêt à refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. L'addition terminée on poursuit l'agitation pendant deux heures environ à la température ambiante. Une première distillation simple est faite dans le ballon réactionnel sous pression réduite (200 mm environ). Le bromure d'alcoyle est ensuite purifié par distillation de précision à la pression atmosphérique.

$E_{760} = 83°$ $\quad n_D^{20} = 1,4945$ $\quad$ Rdt : 85 %.

Bromo-3 butyne-1 : $CH_3—CHBr—C\equiv CH$

Même mode opératoire, mais en partant de butyne-1 ol-3.

$E_{170} = 49°$ $\quad n_D^{20} = 1,4950$ $\quad$ Rdt : 62 %

Alcadiènes-1,2 et alcadiènes-2,3

On a utilisé la méthode basée sur la transposition propargylique (24-26).

Dans un ballon de deux litres à trois tubulures muni d'un agitateur central, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on fait d'abord l'organomagnésien. Ensuite on introduit le bromure α-acétylénique en maintenant la température du milieu réactionnel aux environs de -15°C. L'introduction terminée on continue l'agitation pendant deux heures environ, puis on hydrolyse avec de l'eau glacée. La phase organique est décantée et séchée. On distille l'éther, puis le mélange de carbures est rectifié avec soin sous pression réduite.

L'absence de carbure acétylénique vrai dans le composé diénique est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Si nécessaire l'impureté acétylénique est précipitée par le nitrate d'argent pris en léger excès (2 moles de nitrate sont nécessaires pour une mole de carbure acétylénique vrai) en milieu alcool absolu.

Après filtration on traite par l'eau en présence d'éther ; la phase éthérée, après décantation, est lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée. On distille l'éther et le composé

diénique est rectifié avec soin.

Ainsi on a préparé

a) par action du bromure de propargyle sur

- l'organomagnésien du bromo-1 pentane

l'octyne-1 $C_5H_{11}-CH_2-C\equiv CH$

et l'octadiène-1,2 $C_5H_{11}-CH=C=CH_2$

$E_{70} = 61,5$; $E_{760} = 131,5$; $n_D^{20} = 1,4415$

- l'organomagnésien du bromo-1 butane

l'heptyne-1 $C_4H_9-CH_2-C\equiv CH$

$E_{760} = 99,5$ $n_D^{20} = 1,4085$

et l'heptadiène-1,2 $C_4H_9-CH=C=CH_2$

$E_{760} = 105$ $n_D^{20} = 1,4348$

Rendement de la réaction : 76 % en alcadiène-1,2
9 % en alcyne-1 .

b) par action du bromo-3 butyne-1 sur

- l'organomagnésien du bromo-1 butane

le méthyl-3 heptyne-1 $C_4H_9-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$

et l'octadiène-2,3 $C_4H_9-CH=C=CH-CH_3$

$E_{67} = 62°$; $E_{760} = 132°$; $n_D^{20} = 1,4430$

- l'organomagnésien du bromo-1 propane

le méthyl-3 hexyne-1 $C_3H_7-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$

et l'heptadiène-2,3 $C_3H_7—CH=C=CH—CH_3$

$E_{760} = 105,5°$ $n_D^{20} = 1,4354$

Rendement de la réaction : 55 % en alcadiène-2,3
8 à 9 % en méthyl-3 alcyne-1.

Toutes les distillations de précision ont été effectuées avec une microcolonne Podbielniak à garnissage préformé, hauteur utile : 60 cm ; diamètre intérieur : 8 mm ; régulation automatique de pression en tête de colonne.

AMIDURE DE SODIUM :

On a utilisé de l'amidure de sodium fraîchement préparé. Il est obtenu (36) par action du sodium soigneusement nettoyé sur l'ammoniac liquide en présence de nitrate ferrique catalyseur [0,3 g environ de $(NO_3)_3Fe, 9H_2O$ par atome-gramme de sodium] et de peroxyde de sodium promoteur (le peroxyde est obtenu en faisant barboter durant une quinzaine de secondes de l'air sec après la première addition de sodium).

La réaction terminée on laisse reposer la suspension d'amidure ; par décantation de la partie supérieure de l'ammoniac on élimine une partie du catalyseur (fer colloïdal) et les impuretés les plus solubles. Ensuite on laisse évaporer l'ammoniac restant sous une hotte à forte ventilation ; il est bon d'interposer un tube desséchant à oxyde de baryum en fin d'évaporation. L'amidure est ensuite lavé plusieurs fois avec du benzène anhydre en atmosphère d'azote sec et finalement conservé en suspension dans le benzène anhydre.

ISOMERISATION

Chaque essai porte sur environ 1,5 g (2ml) de produit en solution dans le benzène anhydre (6ml) en présence d'un grand excès d'amidure de sodium (2 g environ). Le mélange, préparé à la température ordinaire dans une boîte à gants pour une dizaine d'essais, est réparti aussi parfaitement que possible dans des tubes en verre pyrex à épaisseur forte (diamètre extérieur 20mm, épaisseur 3mm). Les tubes sont scellés (volume intérieur de l'ordre de 25 ml) et placés en position verticale dans une enceinte isotherme à la température prévue pour l'expérience. On peut ainsi conduire simultanément plusieurs essais, de durées différentes ou non, à la même température. Dès qu'un tube est sorti de l'enceinte on le refroidit rapidement sous un courant d'eau, puis

vers -40°C (dans un mélange carboglace-acétone) pour liquéfier l'ammoniac formé au cours de l'isomérisation. Le tube de verre est alors ouvert et le mélange réactionnel est versé dans de l'eau acidulée pour décomposer le dérivé sodé de l'octyne-1. La couche organique est lavée à l'eau froide à plusieurs reprises, séchée sur chlorure de calcium et finalement distillée sans rectification sous pression réduite (80 mm). Pour les isomérisations faites à 100-125°C la masse du mélange ainsi obtenu représente 90 % environ de la masse du produit de départ. Le pourcentage s'abaisse à 80-85 % pour les expériences faites à 175°C par suite de la formation d'une plus grande quantité de produits polymérisés.

Dans le cas d'essais utilisant de l'amidure commercial frais, la manipulation de l'amidure est faite dans une boîte à gants en atmosphère d'azote sec.

Le produit distillé est analysé suivant la méthode exposée ci-dessus et c'est la composition de ce produit qui est portée dans les tableaux I, II et III.

SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE.

Spectroscopie Raman : on a utilisé un spectromètre Hilger type E.612 à deux prismes en verre. La raie excitatrice est la raie 4358 Å de l'arc au mercure ; le détecteur est un tube photomultiplicateur E.I.M. Electronics type 6094 B, relié à un enregistreur Cambridge.

Spectroscopie infrarouge : l'appareil utilisé est un spectromètre à double faisceau Unicam SP 100. Il est monté avec un prisme en chlorure de sodium et un réseau comportant 1500 lignes au pouce ; la partie optique est maintenue sous vide (Pression $< 10^{-3}$ mm Hg).

Spectroscopie de RMN : on a utilisé un spectromètre Varian haute résolution à la fréquence de 40 Mégaherz. Les aires des signaux de résonance sont mesurées au planimètre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Al. FAVORSKY, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1887, 19, 414 ;
J. prakt. Chem., 1888, [2] 37, 382.

(2) T. JACOBS et coll., J. am. chem. Soc., 1951, 73, 1273.

(3) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, Bull.Soc. chim., 1962, p.805.

(4) Al. FAVORSKY, J.Russ. Phys.Chem.Soc., 1887, 19, 553 ;
J. prakt. Chem., 1888, [2] 37, 417 ;
J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1918, 50, 43.

(5) M. BEHAL, Ann. Chim., 1888, [6] 15, 408 ;
Bull. Soc. chim., 1888, [2] 50, 629.

(6) F. KRAFFT et L. REUTER, Ber., 1892, 25, 2243.

(7) M. BOURGUEL, Ann. Chim., 1924, [10] 3, 205 et 339.

(8) M. BOURGUEL, C. R. Acad. Sci., 1931, 192, 686.

(9) M. BOURGUEL, C. R. Acad. Sci., 1928, 186, 1211.

(10) T. WAUGHN, J. am. chem. Soc., 1933, 55, 3453.

(11) L. MEUNIER et E. DESPARMET, Bull. Soc. chim., 1924, [4] 35, 483.

(12) M. BOUIS, Ann. Chim., 1928, [10] 9, 459.

(13) B. WOJTKOWIAK, Thèse, Caen, 1961.

(14) GUSTAVSON et DEMJANEFF, J. prakt. Chem., 1889, [2] 38, 202.

(15) M. BOUIS, Ann. Chim., 1928, [10] 9, 402.

(16) M. BOUIS, C. R. Acad. Sci., 1925, 182, 788.

(17) ELTEKOF, Ber., 1877, 10, 2059.

(18) IPATIEF, J. prakt. Chem., 1904, [2] 53, 272.

(19) IPATIEF, J. prakt. Chem., 1910, [2] 59, 526.

(20) L. HENRY, Ber., 1875, 8, 400.

(21) W. VON E. DOERING et A. KENTARO HOFFMANN, J. am. chem. Soc., 1954, 76, 6162.

(22) P.S. SKELL et A.Y. GARNER, J. am. chem. Soc., 1956, 78, 5430.

(23) W. VON E. DOERING et P.M. LAFLAMME, Tetrahedron, 1958, 2 , 75.

(24) Ch. PREVOST, M. GAUDEMAR et J. HONIGSBERG, C. R. Acad. Sci., 1950, 230, 1186.

(25) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 1956, [13] 1, 161.

(26) B. GROSS, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1956.

(27) B. BRAILLON et R. ROMANET, 9ème Colloque Ampère, Pise sept. 1960. Archives des Sciences, numéro spécial p.537.

(28) Inorganic Synthèses, 1946, 2, 128.

(29) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 3980.

(30) R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK, Vème Congrès européen de Spectroscopie moléculaire, Amsterdam, Mai-Juin, 1961.

(31) Cl. BINET, R. ROMANET, B. WOJTKOWIAK, Bull. Soc.chim., 1962, 1787.

(32) F. CLEVELAND, M. MURRAY et H. TAUFEN, J. chem. Phys., 1942, 10, 172.

(33) L. PIAUX, M. GAUDEMAR et L. HENRY, Bull. Soc. chim., 1956, 794.

(34) G. HENNION et W. MURRAY, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1220.

(35) A. KIRRMANN, Bull. soc. Chim., 1926, 39, 698.

DEUXIEME PARTIE

EFFETS DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DE LA REGION 2600 Å DU BENZENE ET DE QUELQUES DERIVES BENZENIQUES

A. ASPECT THEORIQUE DES EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE.

Etant données des molécules absorbantes de même espèce le passage de l'état gazeux à l'état liquide (liquide pur ou solution) s'accompagne d'un changement de la position du maximum et de l'intensité (coefficients molaires d'extinction) des bandes d'absorption. Ces modifications des caractéristiques de l'absorption sont connues sous le nom d'"effets de solvant".

En spectroscopie ultraviolette ces modifications sont dues au fait que les différents états électroniques de la molécule sont perturbés de manière inégale lorsque l'on passe de l'état gazeux à l'état liquide. Par suite elles ne seront pas les mêmes pour les différentes transitions électroniques.

On peut diviser les causes perturbatrices en :

a) effets d'environnement proprement dits liés aux propriétés diélectriques du milieu [actions à grande distance, modèle d'Onsager-Böttcher (1,2)] ;

b) effets d'environnement à courte distance liés à la polarité (*) des molécules voisines (actions de voisinage) ;

c) effets d'interactions spécifiques entre molécules : formation d'associations par transfert de charge, par liaison pontale hydrogène...

(*) On considèrera comme molécule polaire toute molécule ayant un moment dipolaire permanent ou possédant un ou des groupements fortement localisés qui sont des dipôles permanents.

Par suite, pour un même soluté, les effets de solvant, dépendront essentiellement du solvant considéré et, en particulier, de sa polarité.

Remarquons que les effets a) se rattachent aux propriétés macroscopiques du solvant ; au contraire les effets b) et c) se rattachent aux propriétés microscopiques du solvant.

La multiplicité de leur origine fait que l'interprétation des effets de solvant est souvent difficile, d'autant plus que l'effet observé expérimentalement, et qui est un effet global, est souvent faible.

Néanmoins on a cherché si les effets de solvant pouvaient servir à distinguer expérimentalement les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$, $n \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \sigma^*$. En pratique les considérations d'intensité permettent de distinguer facilement les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ permises, mais il n'en est plus de même pour les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ interdites ou faiblement permises dont l'intensité est faible et comparable à celle des transitions $n \longrightarrow \pi^*$ ou $n \longrightarrow \sigma^*$ permises.

A partir de considérations empiriques KASHA en 1950 (3) puis Mc CONNELL en 1952 (4) ont proposé d'utiliser les effets de solvant comme critère de distinction entre les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \pi^*$ (transitions singulet-singulet). Ils considèrent les bandes à glissement de fréquence positif ou négatif suivant le signe de

$$\Delta \nu_{a,\,p} = \nu_p - \nu_a$$

ν_a : fréquence du maximum d'absorption de la bande d'absorption pour les solutions dans un solvant paraffinique tel que l'hexane (solvant apolaire ou très faiblement polaire) ;

ν_p : fréquence du maximum d'absorption de la bande pour les solutions alcooliques ou aqueuses à la même température (solvant fortement polaire).

Autrement dit on considère la variation de fréquence observée lorsque l'on augmente la polarité du solvant. Les glissements de fréquence positifs sont encore dits "vers le bleu" (blue-shift) et les glissements de fréquence négatifs "vers le rouge" (red-shift).

D'après Mc CONNELL, dans les conditions précisées ci-dessus, toutes les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ donnent un déplacement vers le bleu, toutes les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ permises donnent un déplacement vers le rouge. Les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ interdites ou faiblement permises donnent en général un déplacement vers le rouge lorsque l'on augmente la polarité du solvant. Cette dernière restriction est très souvent omise dans l'énoncé de la règle de Mc CONNELL.

La règle semble bien vérifiée en général par l'expérience pour les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ permises et pour les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ permises.

Les transitions $n \longrightarrow \sigma^*$ semblent se comporter comme les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ (glissement vers le bleu).

Par contre plusieurs exemples de déplacements vers le bleu pour les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ faibles lorsque la polarité du solvant augmente sont connus.

En fait il est bien évident, étant donnée l'origine multiple des effets de solvant, que la règle de KASHA et Mc CONNELL doit être considérée avec réserves ; une théorie des effets de solvant doit apporter quelques lumières sur ce problème difficile.

La première étude quantitative a été faite par BAYLISS (5). Elle ne considère qu'une seule cause des effets de solvant, à savoir la polarisation électrostatique momentanée induite dans le solvant par le dipôle de transition du soluté, et utilise l'expression du "champ de réaction" donnée par Onsager (1).

La relation obtenue par BAYLISS s'écrit

$$\Delta \nu_{g,s} = \nu_s - \nu_g = - C \frac{f}{\nu a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

ou

$$= - C \frac{f}{\nu \alpha} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \qquad \text{(I)}$$

f : force oscillatrice moyenne de la transition (*),
ν_g : fréquence du maximum d'absorption à l'état gazeux,
ν_s : fréquence du maximum d'absorption en solution,
a : rayon de la molécule soluté,
α : polarisabilité de la molécule soluté,
n : indice de réfraction du milieu solvant pour la fréquence considérée.

(*) la force oscillatrice moyenne de la transition est donnée dans la théorie électromagnétique de l'absorption des radiations électromagnétiques par

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 \mathcal{N}} \int \varepsilon(\nu) d\nu = 4{,}313.10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \qquad \text{(II)}$$

ε : coefficient molaire d'extinction,
$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro,

l'intégrale étant étendue à toute la bande d'absorption considérée. f est la quantité qui convient le mieux pour caractériser l'intensité d'une transition électronique (6) ; en effet la seule considération de ε_{max} néglige la largeur de la bande.

La polarisation induite étant supposée due seulement à des déplacements d'électrons on peut poser :

$$D = n^2 = n_D^2$$

D : Constante diélectrique statique du milieu solvant.

On obtient pour le coefficient C l'expression (ν en cm^{-1}) :

$$\frac{3\,e^2}{8\,\pi^2\,c^2\,m} = 10{,}71.10^{-15} \text{ u.e.s.C.G.S.}$$

par la théorie quantique et l'expression

$$\frac{e^2}{4\,\pi^2\,c^2\,m} = 7{,}14.10^{-15} \text{ u.e.s.C.G.S.}$$

par la théorie classique de la dispersion, e, m et c ayant les significations habituelles.

La vérification quantitative de la formule (I) est bonne pour les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ du benzène et de l'isoprène lorsque l'on passe de l'état gazeux aux solutions dans l'heptane (5).

En fait l'effet de polarisation électrostatique du solvant et le glissement de fréquence négatif qui en résulte sont toujours présents au passage de l'état gazeux à l'état liquide pur ou solution. Cet effet sera l'effet prépondérant avec les solutés non polaires, il sera le plus souvent masqué par d'autres effets lorsque le soluté est polaire.(*)

En 1954 BAYLISS et Mc RAE ont présenté une étude qualitative (7) d'après laquelle les effets de solvant peuvent s'interpréter en considérant les forces d'interaction de dipoles, de polarisation et les forces de liaison pontale entre les molécules

---

(*) Remarquons qu'il est parfois difficile de faire correspondre certains résultats expérimentaux avec des considérations théoriques : les effets de solvants sont reliés aux déplacements des maximums d'absorption alors que la théorie des énergies des états électroniques les rattache à la variation de la position de la bande (0,0) ; cette position n'est pas nécessairement affectée de la même façon que les maximums d'absorption observés. Lorsque cette bande (0,0) n'est pas reconnue et localisée dans le spectre, on utilise les $\Delta\nu$ des maximums d'absorption seuls points de référence expérimentaux.

solvant et soluté. Trois éléments sont pris en considération :

- le dipole temporaire de transition pendant le processus d'absorption,
- la variation du moment dipolaire permanent du soluté pendant la transition électronique,
- les conséquences du principe de Franck Condon (*).

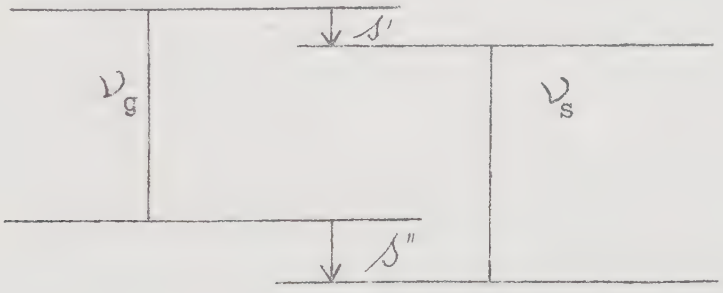
Il semble normal de relier les glissements de fréquences aux énergies de solvatation de la molécule soluté à l'état fondamental et à l'état excité

$$\Delta\nu = \nu_s - \nu_g = \delta'' - \delta'$$

δ'' est l'énergie normale de solvatation de la molécule soluté en équilibre avec le solvant à l'état fondamental,

δ' représente l'énergie de solvatation de la molécule soluté à l'état excité (aussitôt après la transition électronique la molécule soluté n'est pas forcément en équilibre avec le solvant d'après le principe de Franck Condon).

Lorsque l'énergie de la molécule soluté diminue par passage en solution δ sera compté comme positif.



$$\nu_s - \nu_g = \delta'' - \delta'$$

Les énergies de solvatation dépendent des différents types d'interactions entre molécules :

- dispersion,
- dipole-dipole,
-dipole-polarisation,
- liaisons pontales.

La configuration de la "cage-solvant" en équilibre avec

(*) Ce principe revient à dire que, la vitesse de déplacement de l'électron étant notablement plus grande que celle des noyaux atomiques dans leur mouvement de vibration, on peut considérer le déplacement des noyaux comme négligeable au cours de la transition électronique proprement dite (transition "verticale" sur le diagramme des niveaux énergétiques).

la molécule soluté est différente à l'état fondamental et à l'état excité. Or une transition électronique se produisant en un temps très court par rapport aux périodes des mouvements nucléaires, à l'instant de sa formation (à l'état Franck Condon) la molécule excitée est emprisonnée dans une cage dont les dimensions et l'orientation sont celles de la cage en équilibre avec elle dans son état fondamental. L'équilibre entre cage-solvant et molécule soluté excitée n'est atteint qu'à la fin d'un processus de relaxation correspondant à plusieurs périodes de vibrations moléculaires (il faut environ 10^{-13} à 10^{-11} sec. pour que la cage solvant rectifie ses dimensions et rajuste son orientation). Au moment de sa formation la molécule excitée est donc dans un état de contrainte.

La contrainte Franck Condon globale comprend
- la contrainte d'enveloppement,
- la contrainte d'orientation.

La contrainte d'enveloppement intervient lorsque la molécule soluté est nettement plus grosse à l'état excité qu'à l'état fondamental, ce qui sera exceptionnel pour les molécules organiques.

La contrainte d'orientation se manifeste quand le soluté et le solvant sont polaires :
- il y a variation du moment dipolaire du soluté pendant la transition électronique.
- les forces de liaisons intermoléculaires varient.

Ceci étant BAYLISS et RAE distinguent les six cas suivants :

I. soluté non polaire - solvant non polaire.

Il n'y a pas de moment dipolaire dans aucun des deux états et pas de contrainte d'orientation dans l'état de Franck Condon. En l'absence de contrainte d'enveloppement - cas des molécules organiques en particulier - on a seulement l'effet de polarisation électrostatique du solvant, donc glissement de fréquence négatif.

II. soluté non polaire - solvant polaire.

Ici encore pas de contrainte d'orientation, mêmes conclusions que dans le cas 1.

III. soluté polaire - solvant non polaire.

Le solvant étant non polaire il n'y a pas de contrainte d'orientation. Les forces contribuant à l'énergie de solvatation sont essentiellement les forces d'interaction entre le dipole soluté et la polarisation des molécules solvant par le dipole soluté.

III. a) si la valeur du dipole soluté décroît au cours de la transition électronique on a $\mu' < \mu''$, donc $\Delta\nu > 0$, glissement vers le bleu. A ce glissement s'ajoute le glissement de polarisation électrostatique du solvant ; le glissement résultant peut être positif ou négatif.

III. b) si la valeur du dipole soluté croît au cours de la transition, on a $\mu' > \mu''$, donc $\Delta\nu < 0$, glissement vers le rouge. Le glissement résultant est toujours négatif.

IV. soluté polaire - solvant polaire.

Dans l'état fondamental l'énergie de solvatation est due essentiellement aux interactions dipole-dipole et la cage solvant est orientée, par suite il y aura en général une contrainte d'orientation.

IV. a) si la valeur du dipole soluté décroît durant la transition l'énergie de solvatation est plus petite dans l'état excité en équilibre que dans l'état fondamental en équilibre. Dans l'état de Franck et Condon il y a contrainte d'orientation, l'orientation de la cage étant excédentaire, d'où une valeur négative pour μ' (8). Par suite on a $\Delta\nu > 0$, la valeur du glissement dépendant en particulier de l'importance de la variation du moment dipolaire au cours de la transition, du moment dipolaire du solvant, de la grandeur des molécules soluté et solvant, de la façon dont les dipôles solvant et soluté sont exposés (empêchement stérique au sens élémentaire du terme).

En général ce glissement positif l'emportera nettement sur le glissement négatif de polarisation électrostatique du solvant et le glissement résultant sera positif.

IV. b) si la valeur du dipole soluté croît durant la transition l'énergie de solvatation est plus grande dans l'état excité en équilibre que dans l'état fondamental en équilibre avec le solvant. Dans l'état de Franck et Condon il y a contrainte d'orientation l'orientation de la cage étant insuffisante, en sorte que l'on a

$$\mu' > \mu'' \qquad \text{et} \qquad \Delta\nu < 0$$

Le glissement résultant est évidemment négatif.

A la situation IV BAYLISS et RAE rattachent le cas où les interactions entre solvant et soluté sont essentiellement dues à l'existence de liaison pontale hydrogène : le cas IVa correspond au cas où la force de liaison décroît durant la transition, le cas IV b à celui où elle croît durant la transition. L'influence importante de la formation de liaison pontale hydrogène sur le signe et la grandeur du glissement de fréquence a été soulignée par BREALEY et KASHA (9) et par PIMENTEL (10).

En 1957 Mc RAE (11) a developpé une théorie générale des glissements de fréquence par effets de solvant ; la théorie repose sur l'étude des interactions dipole-dipole électriques par la mécanique quantique.

La méthode des perturbations au second ordre est appliquée au calcul des niveaux énergétiques des états électroniques d'une molécule soluté dans une solution contenant N molécules solvant identiques pour une molécule soluté.

Le glissement de fréquence $\Delta\nu_{io}$ relatif à la transition entre l'état fondamental (indice inférieur o) et le i ème état excité (indice inférieur i) est donné par

$$hc\Delta\nu_{io} = (\overline{W_i - W_o}) - (W_i^o - W_o^o)$$

l'indice supérieur o correspond à l'approximation O,
c'est à dire aux molécules sans interaction,
la barre indique la valeur moyenne prise dans le temps.

Le calcul des énergies W est fait en remarquant que, étant donnée la grande rapidité des transitions électroniques, on peut considérer que les molécules solvant ont les mêmes positions et orientations immédiatement avant et après la transition.

Pour simplifier, tous les dipoles électriques associés à n'importe quelle molécule (dipole permanent et dipole de transition) sont supposés ponctuels et se trouver en un même point de la molécule. De plus toutes les molécules sont considérées comme optiquement isotropes.

La formule finale à laquelle arrive Mc RAE comprend quatre termes qui explicitent :

1) les interactions du type forces de dispersion pour lesquelles on obtient une expression compliquée qui englobe la formule(I)de BAYLISS et est semblable à celle obtenue par OOSHIKA (12),

2) les interactions électrostatiques :

a) interactions entre les dipoles permanents des molécules soluté et les dipoles induits dans les molécules solvant,

b) interactions entre les dipoles permanents des molécules soluté et des molécules solvant,

c) interactions entre les dipoles permanents des molécules solvant et les dipoles induits dans les molécules soluté ; ces dernières interactions sont proportionnelles au carré du champ produit par les dipoles permanents du solvant (effet quadratique Stark).

Si l'on reprend les quatre cas ci-dessus de BAYLISS et Mc RAE on voit immédiatement que dans les

Cas I : les interactions 1) interviennent seules (1er terme de la formule),
Cas II : les interactions 1) et 2c) interviennent (1er et 4ème termes),
Cas III : les interactions 1) et 2a) interviennent (1er et 2ème termes),
Cas IV : toutes les interactions interviennent (les quatre termes).

Il est possible d'interpréter ainsi, au moins qualitativement, tous les résultats se présentant dans la pratique. Remarquons que dans les cas II et IV l'effet quadratique peut éventuellement être important avec les solvants fortement polaires (eau, alcools).

En plus des limites d'application mentionnées ci-dessus il importe de signaler que la formule finale de Mc RAE néglige les effets d'environnement à courte distance (effets d'environnement du type b ci-dessus) ; ce cas se présente en particulier avec les molécules (solvant ou soluté) non polaires mais contenant des groupements localisés fortement polaires dont le moment résultant est nul (dioxanne par exemple). Elle néglige également les effets d'interactions spécifiques entre molécules (effets d'environnement du type c ci-dessus) et par suite ne s'applique pas en particulier dans le cas où des liaisons pontales hydrogène intéressant le soluté sont présentes.

En négligeant l'effet Stark et moyennant quelques simplifications(*) la formule de Mc RAE, réduite à ses trois premiers termes, peut se mettre sous la forme simple approchée suivante :

$$(III)\quad \Delta\nu = (AL_o + B)\,\frac{n_D^2 - 1}{2\,n_D^2 + 1} + B_1\,\frac{n_D^2 - 1}{2\,n_D^2 + 1} + C\left[\frac{D - 1}{D + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right]$$

en fonction des propriétés macroscopiques du solvant.

A, B, B_1, C : constantes caractéristiques du soluté,

L_o : constante caractéristique du solvant ("longueur d'onde moyenne pondérée").

Les valeurs théoriques de B_1 et de C sont :

$$B_1 = \frac{1}{hc}\,\frac{(M_{oo}^{u})^2 - (M_{ii}^{u})^2}{a^3}$$

$$C = \frac{2}{hc}\,M_{oo}^{u}\,\frac{M_{oo}^{u} - M_{ii}^{u}}{a^3}$$

où M_{oo}^{u} : vecteur moment dipolaire de la molécule soluté dans son état fondamental,

M_{ii}^{u} : vecteur moment dipolaire de la molécule soluté dans son i ème état excité.

(*) Ces simplifications supposent en particulier que n_o est peu différent de n_D (n_o : indice de réfraction du solvant extrapolé pour la fréquence zéro), ce qui est en général vérifié. Si cette condition n'est pas satisfaite la relation III est inapplicable, c'est par exemple le cas de l'eau pour laquelle

$n_D^2 = 1{,}77$ alors que n_o^2 est de l'ordre de 5 (13).

Dans la relation III le premier terme peut être une approximation assez grossière des interactions du type forces de dispersion. En effet l'expression correcte de ce terme est une fonction compliquée de différentes propriétés spectroscopiques des molécules soluté et solvant. Même si l'on adopte son expression simplifiée la détermination théorique de L_o suppose connu le spectre d'absorption électronique du solvant, ou au moins la fréquence et l'intensité d'une transition forte, et par suite se heurte souvent à l'absence de données expérimentales. On peut en première approximation adopter les valeurs suivantes (en Å) :

1250 pour le benzène,
1000 pour le cyclohexane et la plupart des carbures saturés,
1000 pour l'eau,
1100 pour le dioxanne.

On notera que L_o décroît lorsque l'indice de réfraction du solvant décroît.

C'est sous la forme simplifiée III que la formule de Mc RAE a été utilisée par quelques expérimentateurs (11, 14, 15, 28).

L'étude théorique de Mc RAE, faite pour un solvant pur, se généralise au cas d'un solvant mixte si on peut supposer que la composition au voisinage de la molécule soluté est égale à la composition macroscopique du solvant mixte. Dans ce cas la longueur d'onde moyenne pondérée à considérer est la combinaison linéaire des longueurs d'onde moyennes pondérées des constituants, les coefficients étant les fractions molaires correspondantes. Les indices de réfraction à considérer sont ceux du solvant mixte.

Signalons enfin que KOSOVER a cherché à relier les glissements de fréquence aux valeurs Z des solvants (16). La "valeur Z" d'un solvant, mesure empirique de sa polarité, est par définition l'énergie, dans le solvant considéré, de la transition correspondant au transfert de charge dans l'iodure d'éthyl-1 carbométoxy-4 pyridinium (17). La considération de ce paramètre dont la valeur découle elle-même de la mesure de glissements de fréquence ne peut pas apporter beaucoup d'éclaircissements sur la nature exacte et l'importance relative des différentes interactions responsables des effets de solvants observés.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS UTILISES

	Solvants	D^{22}	n_D^{22}	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$
1	hexane	1,89 (a)	1,3745	0,1861
2	isooctane	1,95 (b)	1,3905	0,1918
3	cyclohexane	2,02 (a)	1,4255	0,2038
4	dioxanne	2,21 (b)	1,4217	0,2025
5	octyne-3	2,22 (b)	1,4250	0,2036
6	octadiène-1,2	2,25 (b)	1,4395	0,2084
7	oxyde de butyle	3,10 (b)	1,3990	0,1947
8	oxyde d'éthyle	4,335 (a)	1,3550	0,1789
9	acétonitrile	37,5 (a)	1,3427	0,1743
10	hexyne-1	2,58 (b)	1,3980	0,1944
11	chloroforme	4,80 (a)	1,4440	0,2098
12	alc.isopropylique	18,3 (b)	1,3765	0,1868
13	alc.éthylique	24,3 (a)	1,3610	0,1811

a) valeurs de la littérature,

b) valeurs déterminées par nous.

B. ETUDE DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DE LA REGION 2600 Å DU BENZENE ET DE QUELQUES COMPOSES BENZENIQUES.

1) INTRODUCTION

Nous avons mesuré les déplacements des bandes d'absorption de la région 2600 Å du benzène, considéré comme un composé non polaire, de l'éthylbenzène, du styrène et du phénylacétylène, composés légèrement polaires, dans des solvants :

- apolaires,
- polaires non donneurs de protons,
- polaires donneurs de protons.

Les bandes d'absorption de cette région seraient dues à des transitions électroniques $A_{1g} - B_{2u}$ [notations et attributions suivant R. PARISIER (18)] théoriquement interdites, mais rendues possibles par l'intervention d'une vibration E_g (19, 20). Elles sont appelées bandes benzénoïdes ou bandes B (21, 22), bandes C (23, 24), bandes α (25)! Leur intensité faible, ε de l'ordre de 10^2 pour le benzène, correspond bien à leur caractère de bandes $\pi \longrightarrow \pi^*$ faiblement permises (4). Pour le benzène la force oscillatrice f de ces transitions, déterminée par application de la formule II, est égale à 0,0020 à l'état gazeux (26), comprise entre 0,0015 et 0,0017 en solution dans l'eau, l'alcool, ou un carbure saturé (27).

II. ETUDE EXPERIMENTALE

Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre enregistreur Beckman modèle DK-1 équipé d'une source au deutérium. Les cuves utilisées pour les gaz ont une épaisseur utile de 50 mm environ, celles utilisées pour les solutions une épaisseur utile de 0,09 mm.

Nous avons étudié des solutions de concentration de l'ordre de 0,1 mole/l pour le benzène, l'éthylbenzène et le phénylacétylène, de l'ordre de 0,04 mole/l pour le styrène.

Tous les enregistrements ont été faits à la température de 22°C ; les mesures d'indice de réfraction et de constante diélectrique ont été faites à cette même température, les premières à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, les secondes à l'aide d'un dipolmètre, modèle DM-01.

Les solvants utilisés ont été spécialement purifiés ; leurs caractéristiques sont données dans le tableau I. Nous avons vérifié que les solvants n'avaient aucune absorption dans le domaine spectral considéré.

TABLEAU II

Constantes caractéristiques des composés étudiés.

	$E_{760.}$ (°C)	D^{22}	n_D^{22}	μ (en D)
Benzène	80	2,275	1,5000	0 (réf.)
Ethylbenzène	136	2,41	1,4930	0,48
Styrène	146	2,44	1,5435	0,52
Phénylacétylène	143	2,88	1,5452	0,68

Les constantes caractéristiques des quatre composés étudiés sont rassemblés dans le tableau II. Il nous a paru intéressant de connaître les moments dipolaires des trois derniers. Pour cela on a mesuré leur polarisation moléculaire en opérant en solution diluée (1 à 2 %) dans le benzène, considéré comme un composé non polaire.

Si on pose

P : polarisation moléculaire
x : fraction molaire
M : masse molaire
d : masse volumique

et si l'indice B se rapporte au benzène
et l'indice N au composé en solution,

on a (théorie de Clausius-Mosotti-Debye)

$$P = \Sigma . P_i . x_i$$

$$P_B = \frac{D_B - 1}{D_B + 2} . \frac{M_B}{d_B}$$

$$P = P_B . x_B + P_N . x_N = \frac{D - 1}{D + 2} . \frac{M_B x_B + M_N x_N}{d}$$

d'où $P_N . x_N = P - P_B . x_B$

D'autre part, la polarisation P_N du composé est la somme

TABLEAU III

Position des principaux maximums d'absorption à l'état gazeux.
(Région 2600 Å)

Bandes (*) λ_g en Å dans l'air / ν_g en cm^{-1}	Benzène (**)	Ethylbenzène (***)	Styrène (***)	Phénylacétylène (***)
b	2589 38610	2661 37570	2876 34760	2787 35870
c	2529 39533	2625 38085	2797 35740	2750 36355
d	2471 40455	2595 38525	2706 36945	2679 37320

(*) repérage selon BAYLISS (27).
(**) valeurs de ν_g selon SPONER et coll. (19).
(***) λ_g est déterminé à $\pm$ 1 Å près, ν_g à $\pm$ 15 cm^{-1}.

- polarisation due aux molécules P_m
- polarisation due aux électrons P_e
- polarisation due aux atomes P_a .

La polarisation atomique est habituellement considérée comme négligeable ; de plus on peut prendre pour expression de la polarisation électronique

$$P_e = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$$

n_D étant l'indice de réfraction du composé pour la raie D,

$$\text{d'où } P_m = P_N - P_e = P_N - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$$

En portant la formule de Debye

$$\mu = 0{,}0127.10^{-18} \sqrt{P_m \cdot (H)} \qquad (\mu \text{ en u.e.s.C.G.S.})$$

il vient

$$\mu = 0{,}0127 \sqrt{\left(P_N - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right)(H)} \qquad (\mu \text{ en unité D}).$$

Les moments dipolaires ainsi obtenus sont portés dans le tableau II.

Nous avons cherché à déterminer avec le maximum de précision les positions des maximums d'absorption à l'état gazeux de l'éthylbenzène, du styrène et du phénylacétylène. Pour cela nous avons tracé la courbe de correction d'étalonnage du spectromètre en utilisant les positions ν_g des maximums d'absorption du benzène vapeur données par SPONER et coll. (19). Les valeurs obtenues, compte tenu des corrections d'étalonnage, sont données dans le tableau III, les longueurs d'onde étant mesurées dans l'air. Les attributions sont en accord avec celles proposées par WOJTKOWIAK (29). L'erreur absolue sur la position des maximums faciles à pointer est estimée à $\pm$ 1 Å environ.

Le spectromètre étant étalonné en longueur d'onde (dans l'air) les glissements $\Delta\lambda$ sont mesurés directement, les spectres du composé à l'état gazeux et en solution étant enregistrés successivement sur le même spectrogramme.

Des $\Delta\lambda$ on passe facilement aux $\Delta\nu$; en effet

$$\lambda.\nu = \text{Cte.} = A \quad (*)$$

soit à l'état gazeux

$$\lambda_g \cdot \nu_g = A$$

et en solution

$$(\lambda_g + \Delta\lambda)(\nu_g + \Delta\nu) = A$$

d'où

$$\Delta\nu = -\nu_g \frac{\Delta\lambda}{\lambda_g+\Delta\lambda} = -\frac{A}{\lambda_g}\frac{\Delta\lambda}{\lambda_g+\Delta\lambda} = -A\frac{\Delta\lambda}{\lambda_g.\lambda_s}$$

Les glissements de nombre d'ondes $\Delta\nu$ sont connus avec une erreur $\delta(\Delta\nu)$ donnée par

$$\frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu} = \frac{\delta(\Delta\lambda)}{\Delta\lambda} + \frac{\delta(\lambda_g)}{\lambda_g} + \frac{\delta(\lambda_s)}{\lambda_s}$$

Les maximums d'absorption à l'état gazeux sont faciles à pointer et $\frac{\delta\lambda_g}{\lambda_g}$ est pratiquement égal à l'erreur relative d'étalonnage, soit de l'ordre de 5.10^{-4}.

En solution les maximums d'absorption sont moins nets, si bien que $\frac{\delta\lambda_s}{\lambda_s}$ peut atteindre 2.10^{-3}.

Dans les mesures faites dans ce travail les $\Delta\lambda$ sont faibles, aussi on a pratiquement

---

(*) Si λ est mesuré en $\mathring{A}$ et ν en cm^{-1}, on a

$A \sim 0,99979.10^{8}$ dans le région de 2600 $\mathring{A}$.

TABLEAU IV

GLISSEMENTS DE FREQUENCE $-\Delta\nu_{g,s}$
POUR QUELQUES BANDES D'ABSORPTION DU BENZENE ;
REGION 2600 Å

Solvants	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$	Bandes		
		b	c	d
1 hexane	0,186	214	227	242
2 isooctane	0,192	227	240	261
3 cyclohexane	0,204	258	274	295
4 dioxanne	0,2025	273	292	312
5 octyne-3	0,2035	268	283	308
6 octadiène-1,2	0,2085	260	276	304
7 oxyde de butyle	0,195	248	260	280
8 oxyde d'éthyle	0,179	207	216	220
9 acétonitrile	0,174	165	170	172
10 hexyne-1	0,1945	244	261	276
11 chloroforme	0,210	278	300	324
12 alc. isopropylique	0,187	206	220	231
13 alc. éthylique	0,181	220	234	240

erreur sur $\Delta\nu_{g,s} = \pm 7\ cm^{-1}$

TABLEAU V

GLISSEMENTS DE FREQUENCE — $\Delta\nu_{g,s}$

POUR QUELQUES BANDES D'ABSORPTION DE L'ETHYLBENZENE

REGION 2600 Å

Solvants	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$	Bandes		
		b	c	d
1 hexane	0,186	253	228	243
2 isooctane	0,192	270	245	260
3 cyclohexane	0,204	296	268	285
4 dioxanne	0,2025	305	281	301
5 octyne-3	0,2035	287	268	285
6 octadiène-1,2	0,2085	300	281	315
7 oxyde de butyle	0,195	270	250	252
8 oxyde d'éthyle	0,179	225	210	238
9 acétonitrile	0,174	200	181	200
10 hexyne-1	0,1945	288	260	278
11 chloroforme	0,210	-	302	-
12 alc. isopropylique	0,187	268	240	258
13 alc. éthylique	0,181	257	229	250

erreur sur $\Delta\nu_{g,s}$ = $\pm$ 7 cm^{-1}.

TABLEAU VI

GLISSEMENTS DE FREQUENCE — $\Delta\nu_{g,s}$

POUR QUELQUES BANDES D'ABSORPTION DU STYRENE

REGION 2600 Å

Solvants	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$	Bandes		
		b	c	d
1 hexane	0,186	383	356	388
2 isooctane	0,192	400	369	405
3 cyclohexane	0,204	439	412	446
4 dioxanne	0,2025	420	395	425
5 octyne-3	0,2035	418	397	428
6 octadiène-1,2	0,2085	462	426	467
7 oxyde de butyle	0,195	414	386	420
8 oxyde d'éthyle	0,179	352	334	357
9 acétonitrile	0,174	338	312	347
10 hexyne-1	0,1945	430	407	439
11 chloroforme	0,210	468	442	476
12 alc.isopropylique	0,187	386	368	396
13 alc.éthylique	0,181	362	334	372

erreur sur $\Delta\nu_{g,s} = \pm 7\ cm^{-1}$.

TABLEAU VII

GLISSEMENTS DE FREQUENCE — $\Delta\nu_{g,s}$

POUR QUELQUES BANDES D'ABSORPTION DU PHENYLACETYLENE

REGION 2600 Å

Solvants	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$	Bandes		
		b	c	d
1 hexane	0,186	315	331	332
2 isooctane	0,192	336	350	349
3 cyclohexane	0,204	370	390	392
4 dioxanne	0,2025	387	399	397
5 octyne-3	0,2035	382	405	397
6 octadiène-1,2	0,2085	370	390	390
7 oxyde de butyle	0,195	352	369	372
8 oxyde d'éthyle	0,179	304	318	316
9 acétonitrile	0,174	257	284	267
10 hexyne-1	0,1945	356	372	377
11 chloroforme	0,210	398	407	417
12 alc.isopropylique	0,187	337	350	345
13 alc.éthylique	0,181	347	360	348

erreur sur $\Delta\nu_{g,s}$ = $\pm$ 7 cm^{-1}.

$$\frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu} = \frac{\delta(\Delta\lambda)}{\Delta\lambda} = \frac{\delta(\Delta\ell)}{\Delta\ell}$$

ℓ : abscisse sur le spectrogramme (l'enregistrement est linéaire en longueur d'onde).

Dans les conditions les plus défavorables

$\frac{\delta(\Delta\ell)}{\Delta\ell}$ varie de $\frac{1}{30}$ pour les $\Delta\lambda$ les plus faibles

à $\frac{1}{70}$ pour les $\Delta\lambda$ les plus grands,

ce qui donne pour $\delta(\Delta\nu)$ une valeur de l'ordre de $\pm$ 7 cm^{-1}.

III. RESULTATS ET DISCUSSION.

Les résultats concernant les bandes b, c et d (repérage selon BAYLISS, ref.27) sont présentés dans les tableaux IV, V, VI et VII en ce qui concerne le benzène, l'éthylbenzène, le styrène et le phénylacétylène respectivement. Ils sont repris sur les figures 1 à 12.

On remarque immédiatement que pour ces transitions, qui sont des transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ faiblement permises comme rappelé ci-dessus les quatre composés considérés donnent un glissement de fréquence positif (vers le bleu) lorsque l'on passe de la solution dans un solvant apolaire comme le cyclohexane à une solution dans un solvant polaire comme l'alcool (*).

1) Benzène

Soluté non polaire, on est dans les cas I ou II de BAYLISS et Mc RAE suivant que le solvant est apolaire ou polaire. La formule III se réduit à son premier terme dans le cas I, et dans le cas II en négligeant l'effet quadratique Stark. D'autre part la région spectrale considérée étant loin de la zone d'absorption ultraviolette des solvants utilisés on peut considérer L_o comme constant pour chacun d'eux dans la région de 2600 Å.

Dans la mesure où L_o a des valeurs voisines pour les différents solvants employés les points représentatifs doivent se

---

(*) Si l'on compare la solution dans l'hexane et la solution dans l'alcool le glissement de fréquence est nul aux erreurs expérimentales près.

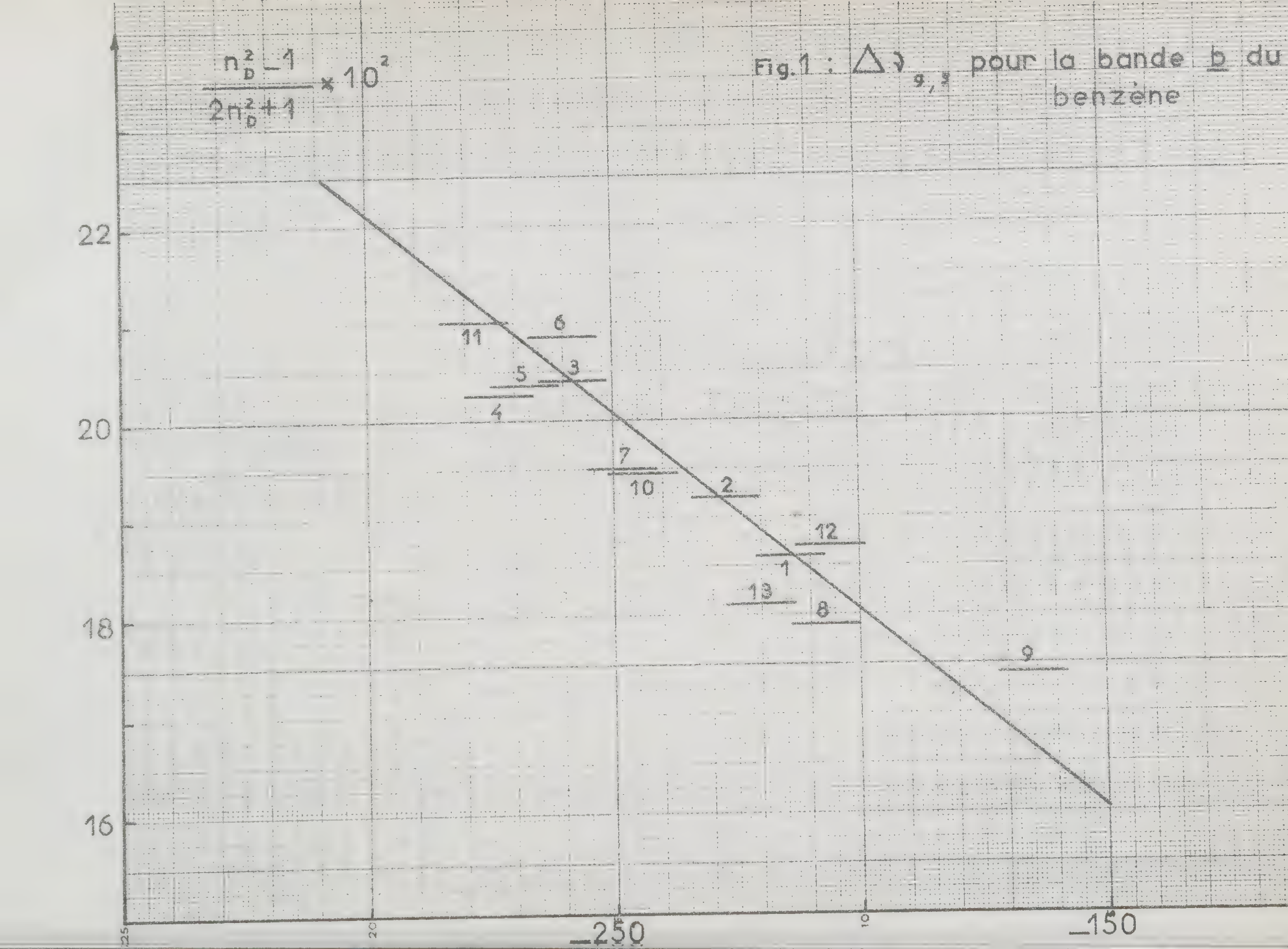


Fig.1 : $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande b du benzène

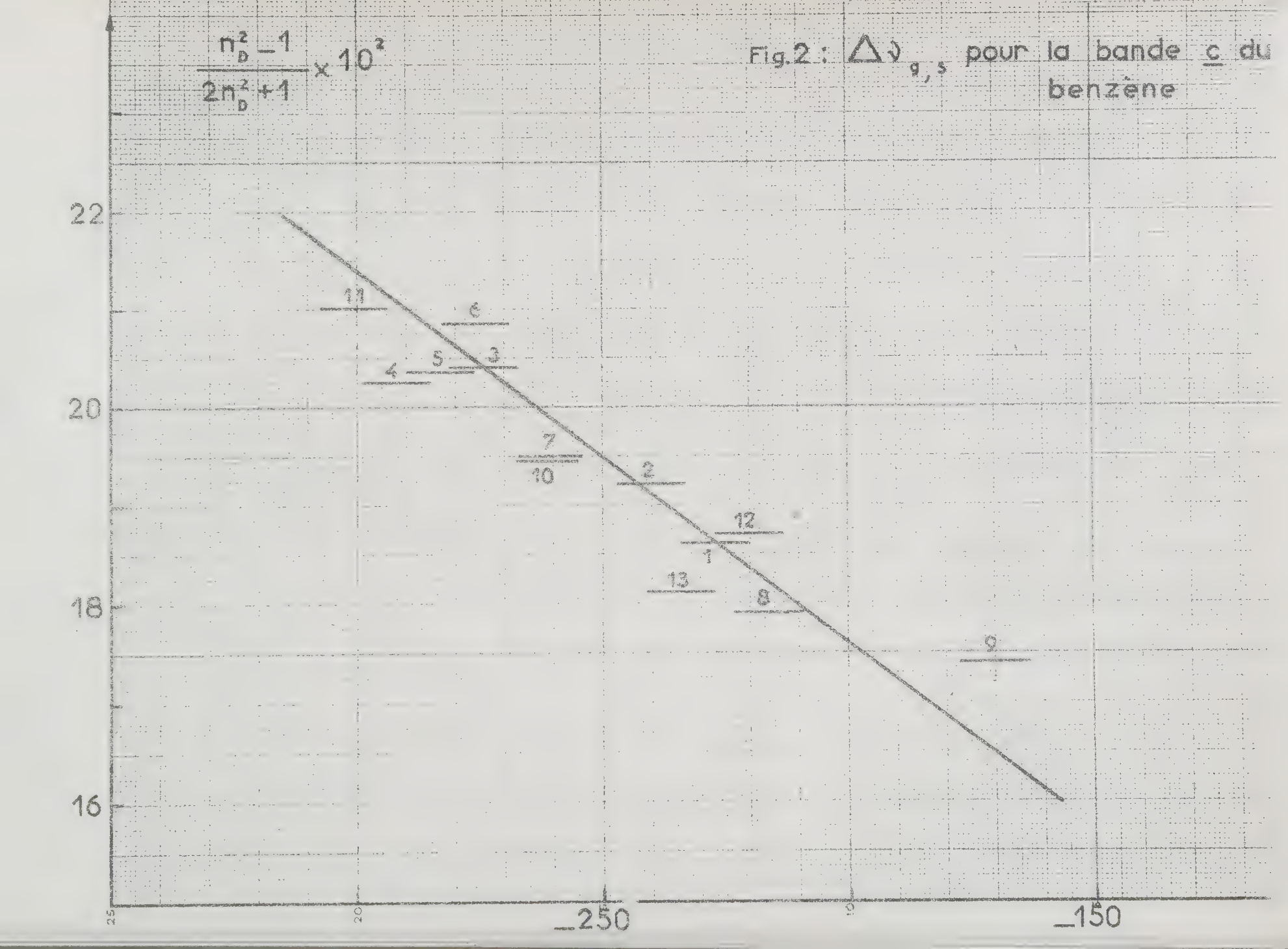


Fig.2 : $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande c du benzène

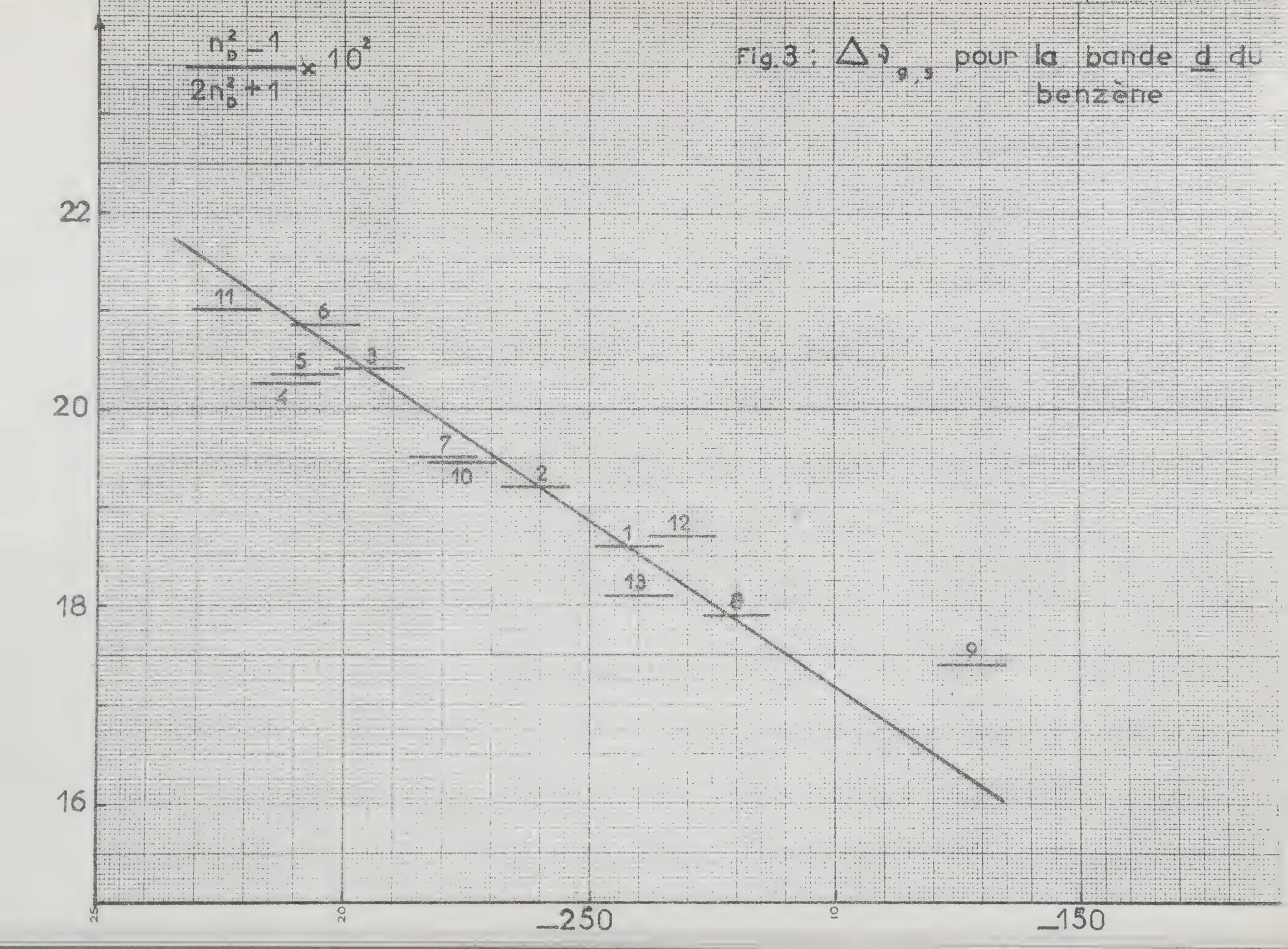


Fig. 3 : $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande d du benzène

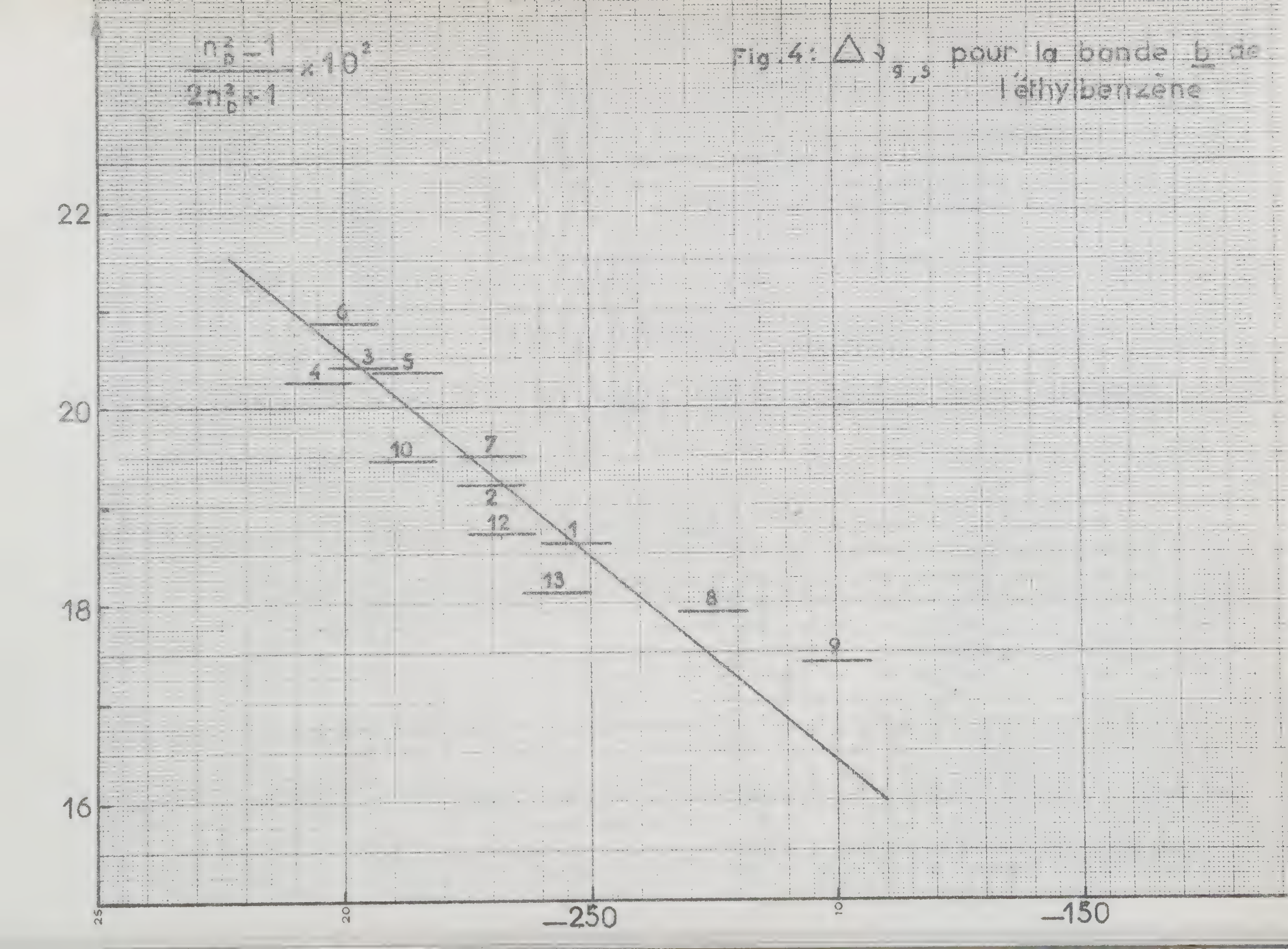


Fig.4 : $\Delta \nu_{g,s}$ pour la bande b de l'éthylbenzène

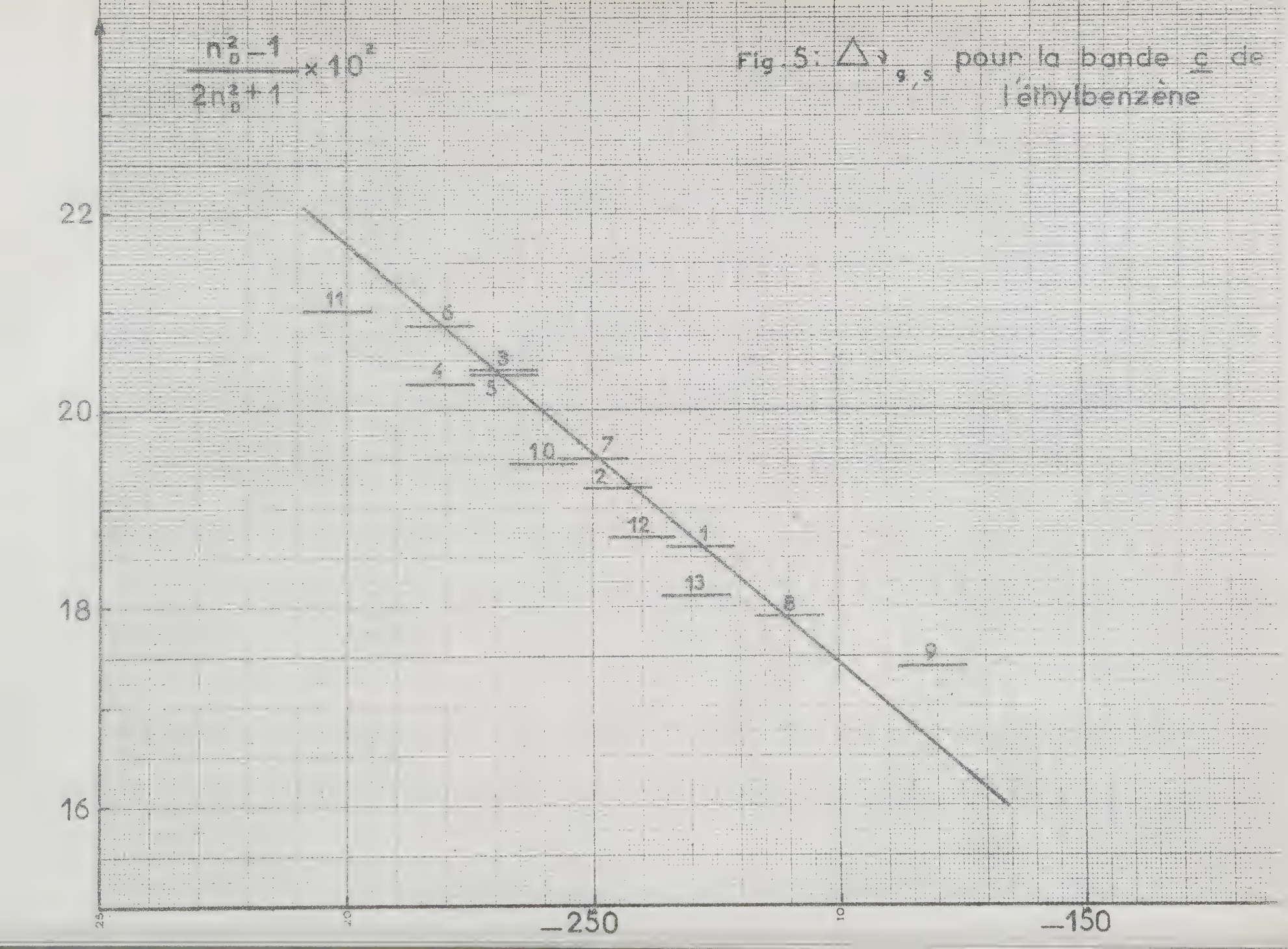


Fig 5 : $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande c de l'éthylbenzène

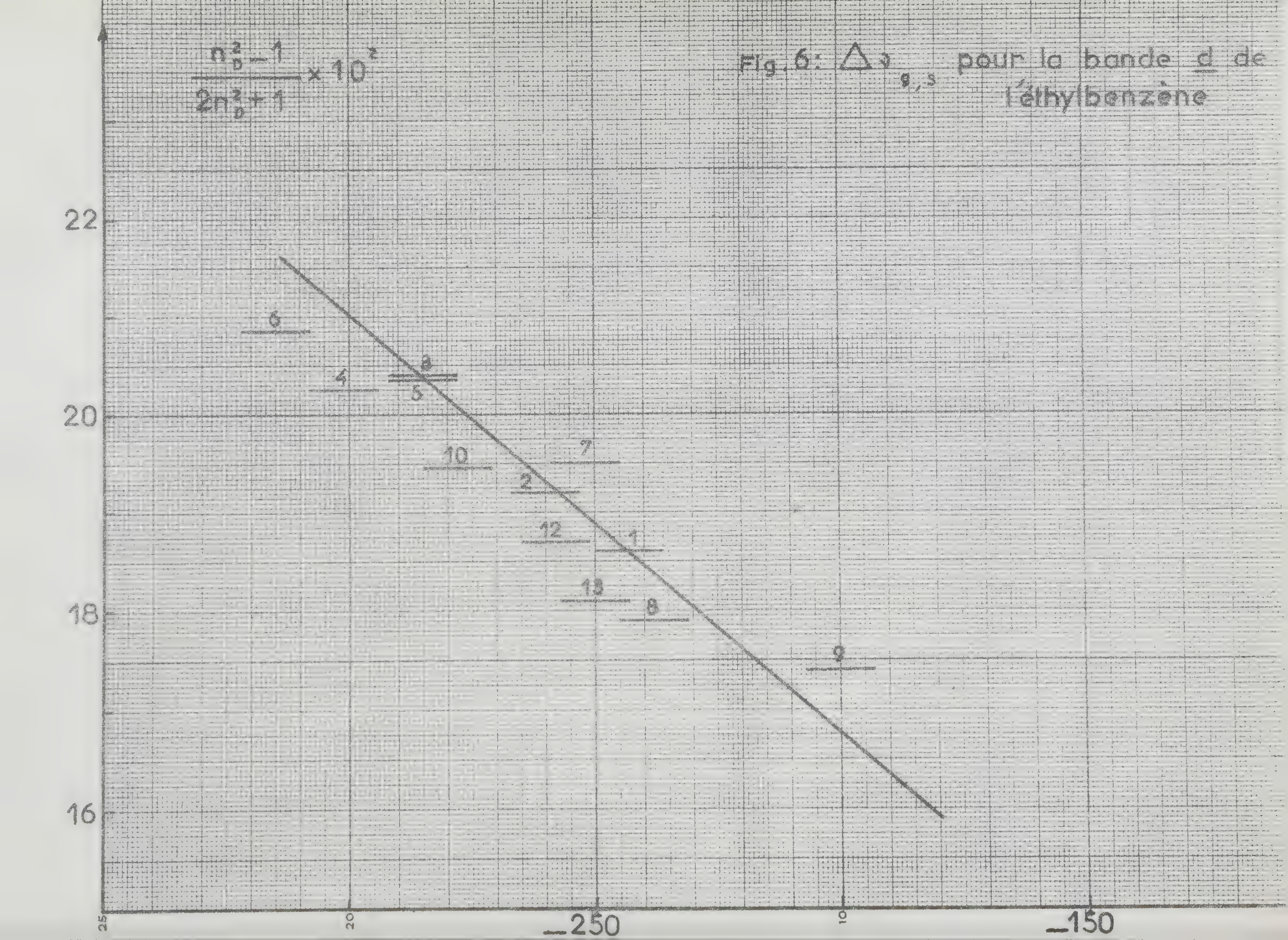


Fig. 6: $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande d de l'éthylbenzène

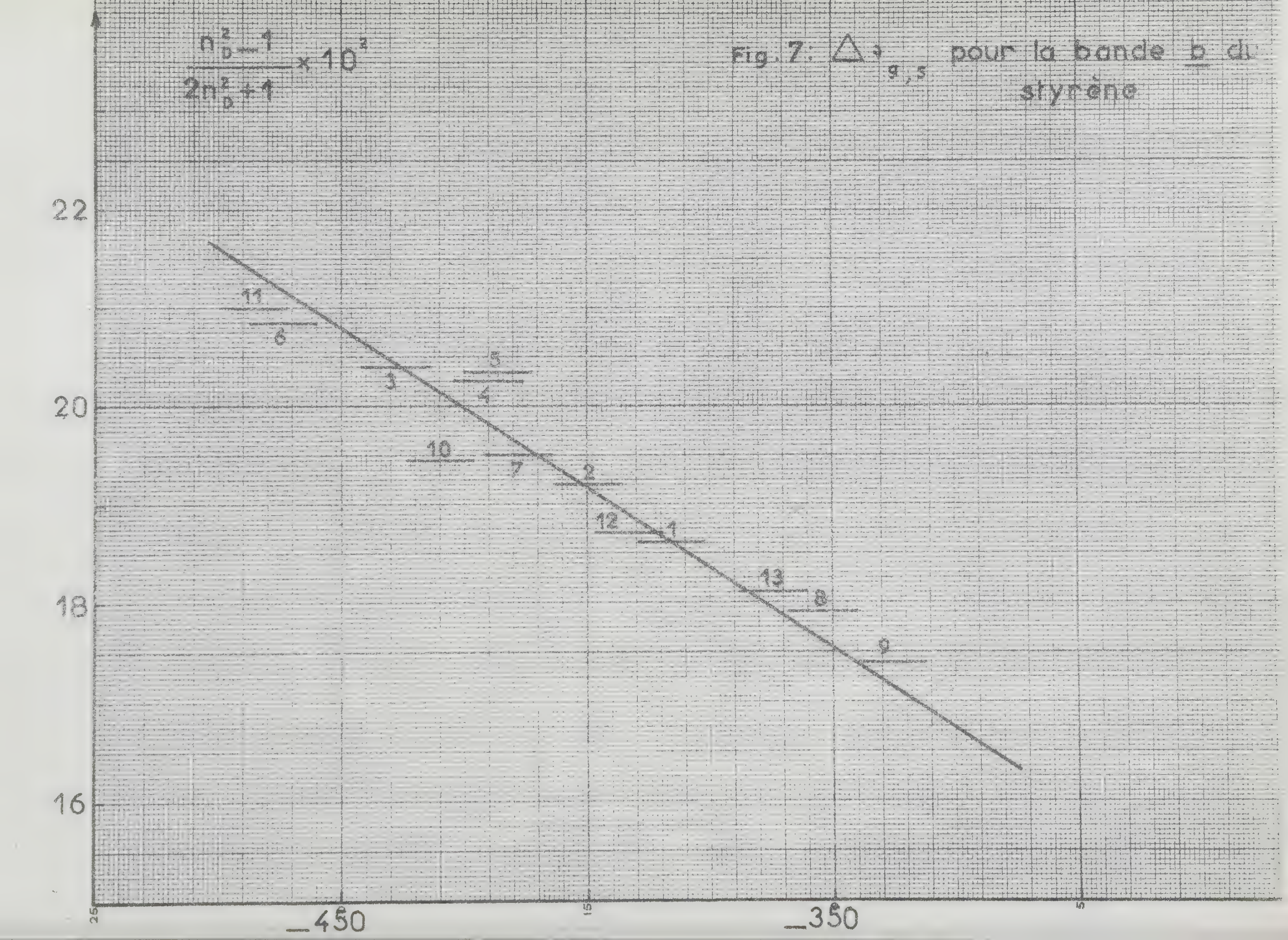


Fig. 7: $\Delta_{g,s}$ pour la bande b du styrène

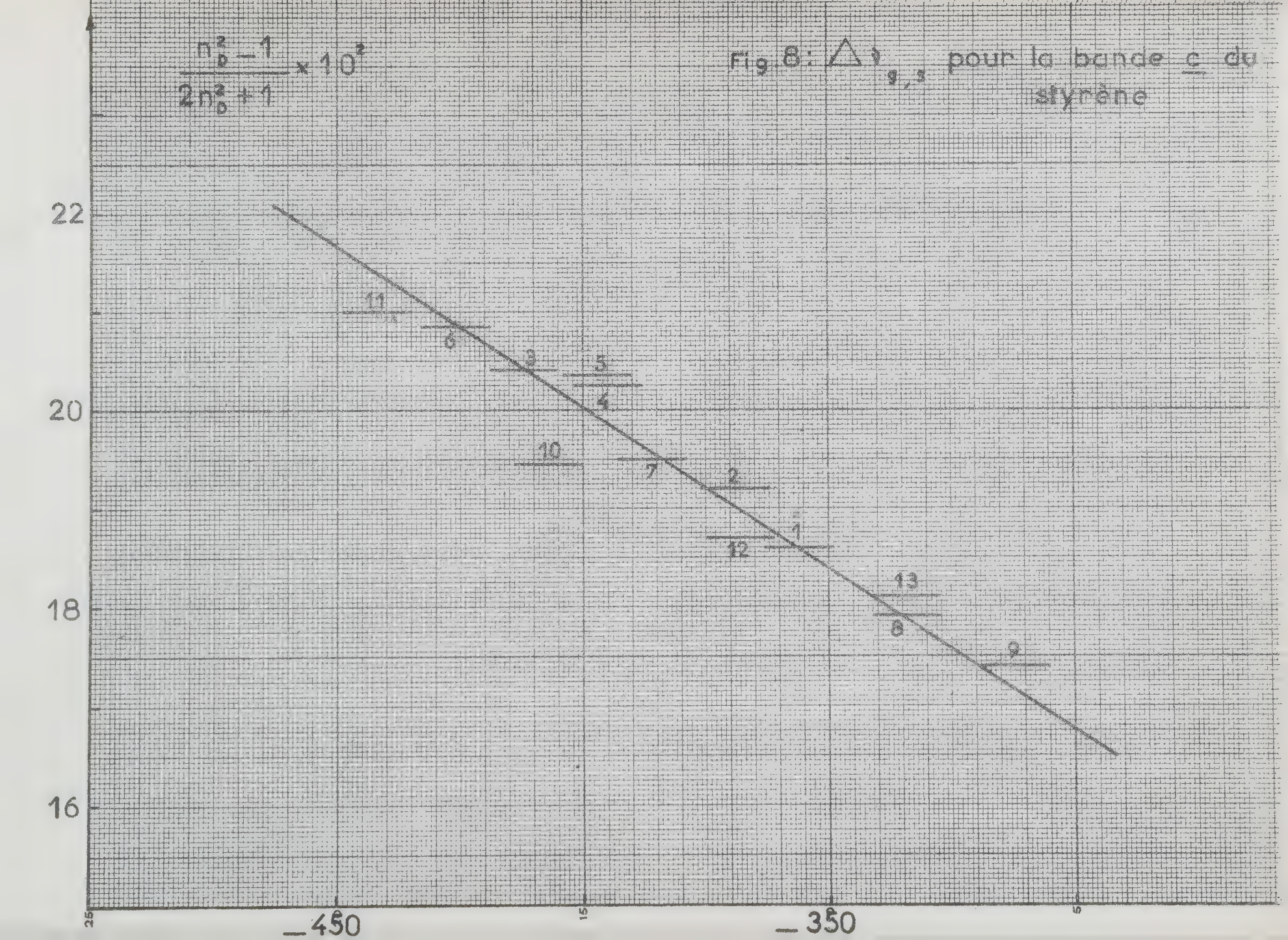


Fig.8: $\Delta\nu_{g,s}$ pour la bande c du styrène

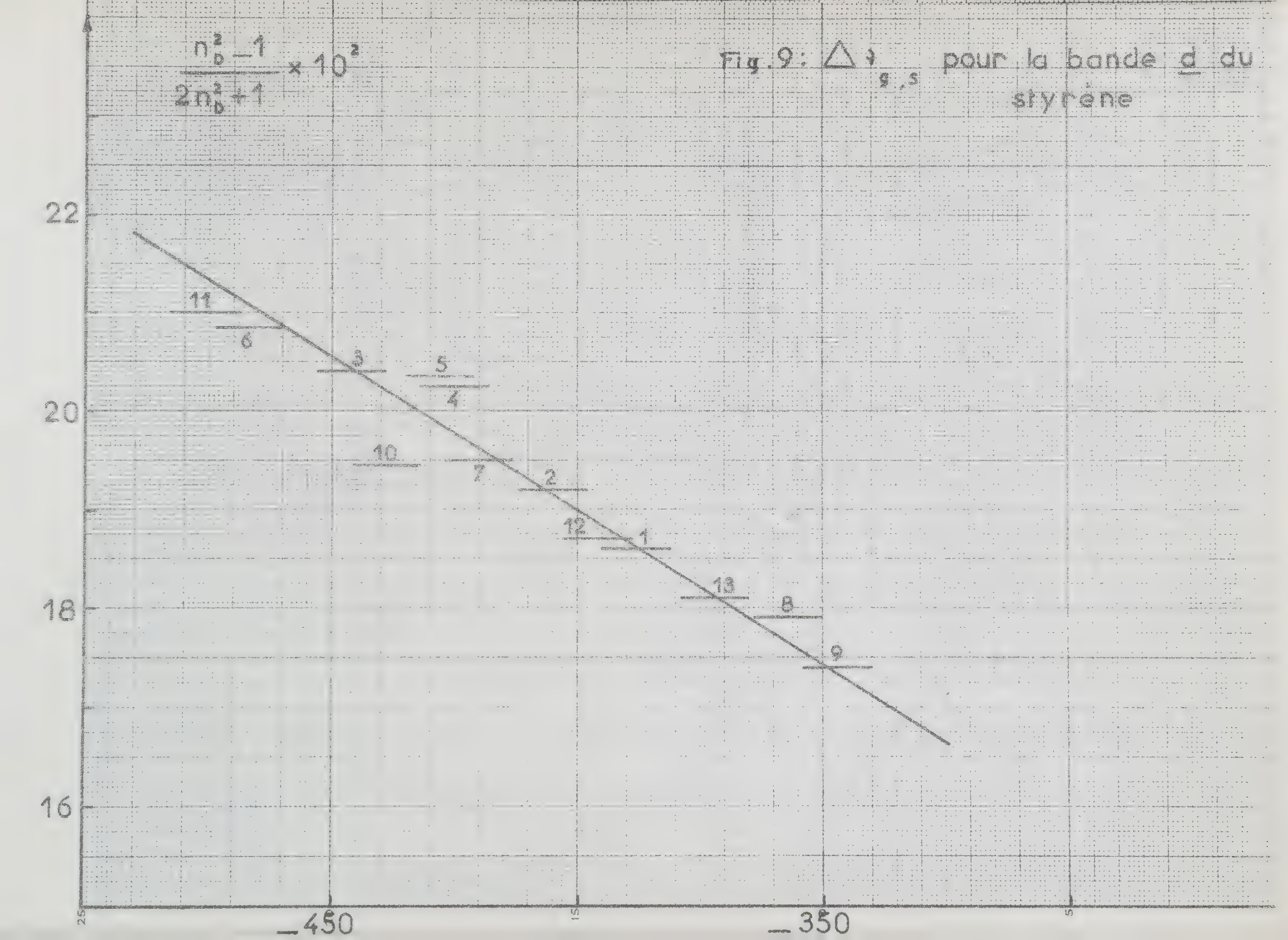


Fig. 9 : $\Delta \nu_{g,s}$ pour la bande d du styrène

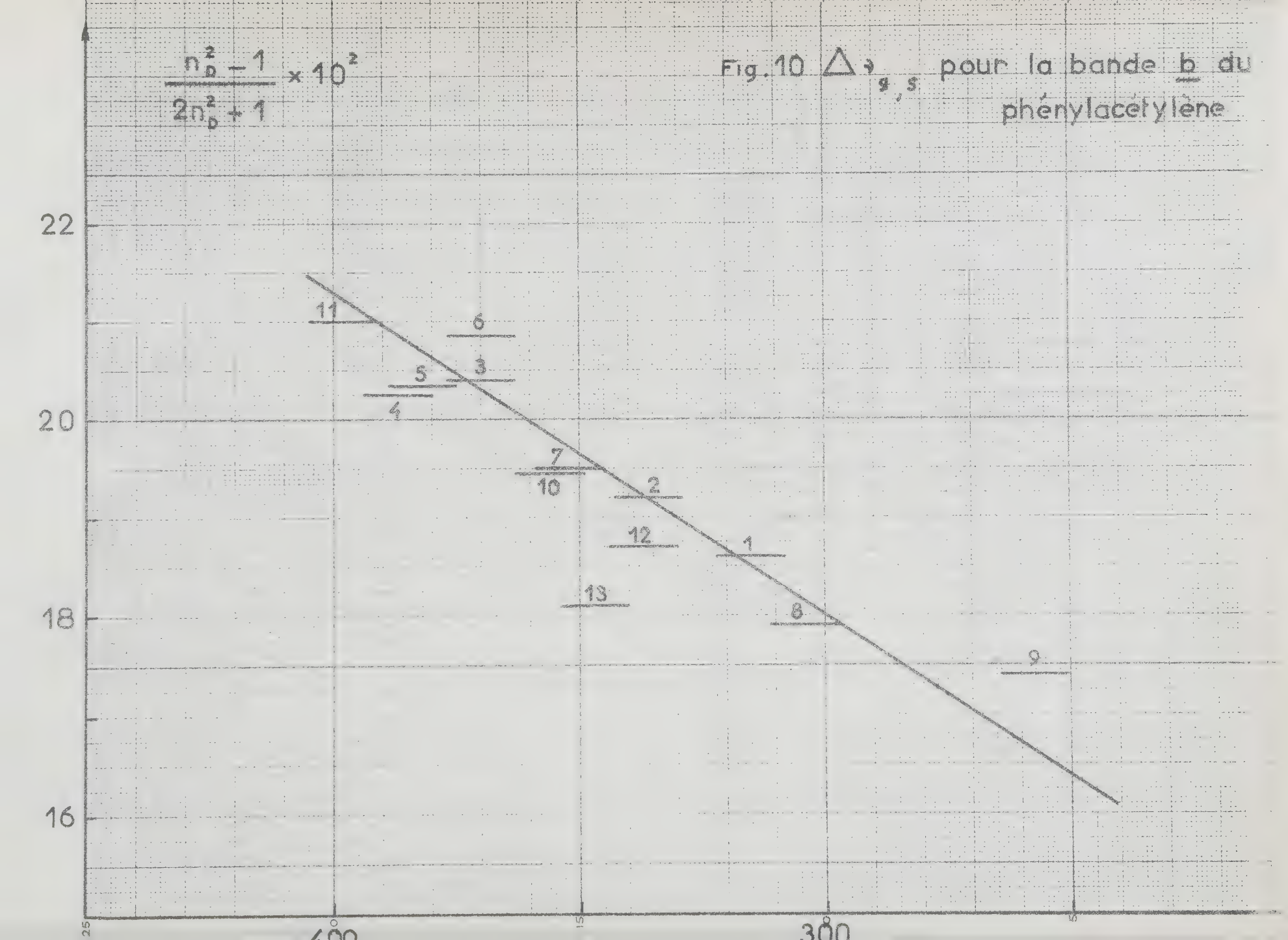


Fig. 10 $\Delta \nu_{g,s}$ pour la bande b du phénylacétylène

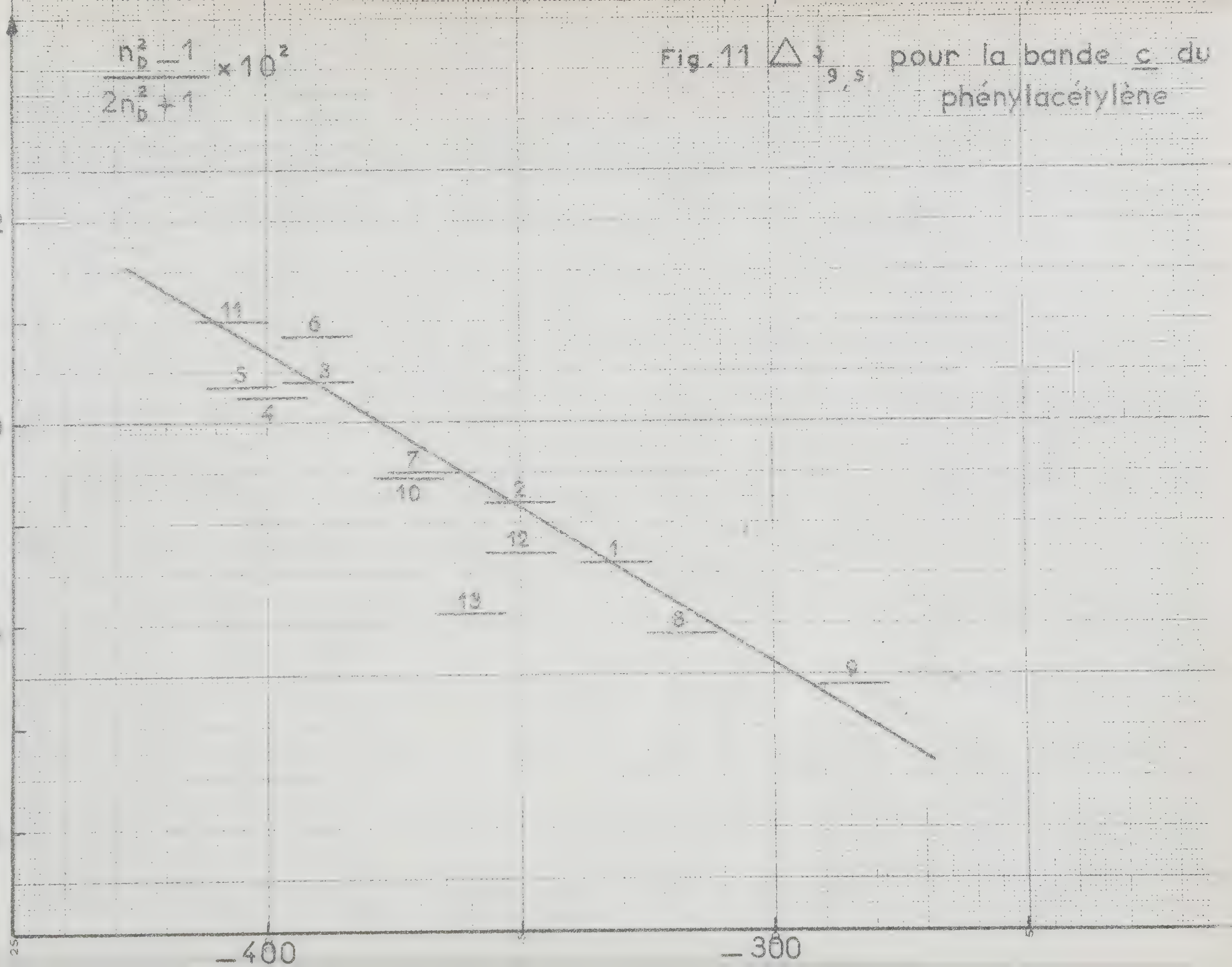


Fig. 11 $\Delta \nu_{g,s}$ pour la bande c du phénylacétylène

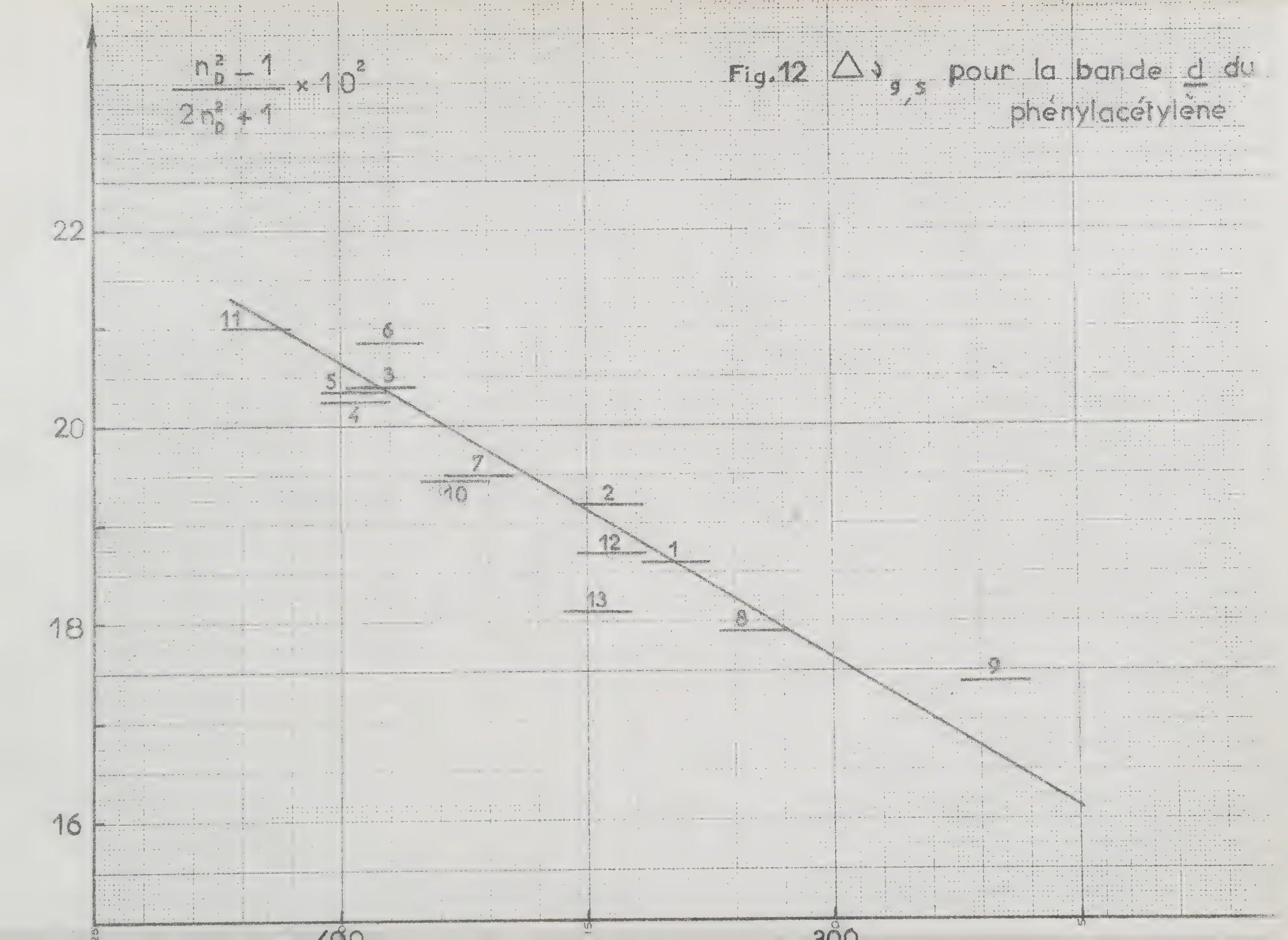


Fig. 12 $\Delta \nu_{g,s}$ pour la bande d du phénylacétylène

trouver au voisinage d'un segment de droite (*). C'est bien ce que l'expérience confirme, fig. 1, 2 et 3. L'extrapolation de ces segments est aléatoire, néanmoins il est manifeste que les droites passent très loin de l'origine contrairement à ce que voudrait la formule III réduite à son premier terme (elles coupent l'axe des ordonnées au voisinage de + 10). Des résultats analogues, mais beaucoup moins nets, ont été rapportés par SVERDLOVA (30) et par BOVEY et YANARI (31).

De plus on peut remarquer que les points figuratifs correspondants aux solvants donneurs de protons ne s'écartent pas spécialement de la droite, ce qui revient à dire que les associations moléculaires par liaison pontale hydrogène données par ces solvants avec le benzène sont faibles.

2) Ethylbenzène, styrène, phénylacétylène.

Ces trois solutés sont faiblement polaires.

a) solvants non polaires. Cas III de BAYLISS et Mc RAE.

La formule III se réduit à ses deux premiers termes. Les résultats expérimentaux sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le benzène ; dans ces conditions on peut penser que la valeur du deuxième terme est faible (tout au plus comparable à celle du premier terme dans le cas du styrène et dans celui du phénylacétylène), ce qui revient à dire que le moment dipolaire de la molécule soluté varie peu au cours de la transition (cf. l'expression de B_1).

b) solvants polaires. Cas IV de BAYLISS et Mc RAE.

Les trois termes de la formule III interviennent, l'effet Stark étant négligé. Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour les solvants non polaires ce qui revient à dire que l'apport du troisième terme est très faible et confirme la faible variation du moment dipolaire du soluté au cours de la transition (cf. l'expression de C).

Comme dans le cas du benzène on remarque (fig.4 à 12) que les points figuratifs pour les solvants non polaires et pour les solvants polaires se placent au voisinage de segments de droite, mais ici encore les droites passent manifestement très loin de l'origine (elles coupent l'axe des ordonnées dans sa partie positive).

On notera que les points figuratifs correspondants aux solvants donneurs de protons, ainsi que ceux correspondants aux solvants accepteurs de protons dans le cas du phénylacétylène donneur de proton, ne s'écartent pas spécialement de ces droites ;

(*) Rappelons de plus que le premier terme de la relation III n'est qu'approché.

donc les associations moléculaires par liaison pontale hydrogène, s'il s'en forme, sont faibles.

La pente des droites pour l'éthylbenzène est nettement plus grande que pour le benzène, ce qui correspond à une force oscillatrice f nettement plus faible.

Au contraire, la pente des droites est sensiblement la même pour le styrène et pour le phénylacétylène et elle est légèrement inférieure à la pente des droites relatives au benzène, ce qui correspond à une force oscillatrice plus grande.

* *

*

La conclusion fondamentale qui découle des résultats obtenus est que les droites moyennes passant par les points figuratifs coupent les axes de coordonnées très loin de l'origine, contrairement à ce que voudrait la formule III.

Il a été précisé que la théorie de Mc RAE ne considérait que les interactions moléculaires à grande distance à l'échelle moléculaire (effets a) et, par suite, ne s'appliquait ni aux actions à courte distance (effets b), ni aux interactions spécifiques (effets c). On a vu que les effets c semblent très faibles dans les cas étudiés ici. L'appréciation de l'importance des effets b constitue actuellement le point le plus difficile dans l'interprétation générale des effets de solvant en spectroscopie d'absorption ultraviolette.

En particulier il est loin d'être évident que dans les solutions même diluées, sauf peut-être si elles sont infiniment diluées, les molécules soluté soient entourées d'une cage solvant constituée uniquement par des molécules de solvant.

De façon plus générale l'interprétation des effets de solvant pose le problème plus vaste de la structure même des liquides. Peut-être que dans une solution étendue une proportion plus ou moins grande des molécules soluté peut se trouver dans des "trous" du solvant, d'où une indétermination dans la valeur du rayon a de la cavité sphérique dans l'application de la relation d'ONSAGER-BOTTCHER donnant la valeur du "champ de réaction", relation utilisée dans toutes les théories des effets de solvant pour arriver à la formule donnant $\Delta\nu$ en fonction des propriétés macroscopiques du solvant.

De plus la théorie qui aboutit à cette relation assimile le milieu solvant à un diélectrique homogène, assimilation qui n'est pas évidente comme on vient de le faire remarquer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. ONSAGER, J.amer.chem.Soc., 1936, 58, 1486.

(2) C. BOTTCHER, Theory of Electric Polarization Elsevier, Amsterdam, 1952.

(3) M. KASHA, Discuss. Faraday Soc.,1950, 9, 14.

(4) H. Mc CONNELL, J.chem.Phys.,1952, 20, 700.

(5) N. S. BAYLISS, J.chem.Phys.,1950, 18, 292.

(6) A. MACCOLL, Quater. Rev., 1947, 1, 16.

(7) N. S. BAYLISS et E.G. Mc RAE, J.phys.Chem.,1954, 58, 1002.

(8) L. PAULING, Phys. Rev., 1929, 34, 954.

(9) G. BREALEY et M. KASHA, J.am.chem.Soc., 1955, 77, 4462.

(10) G.C. PIMENTEL J.am.chem.Soc., 1957, 79, 3323.

(11) E. Mc RAE, J.phys.Chem., 1957, 61, 562.
Spectrochim. Acta 1958, 12, 192.

(12) Y. OOSHIKA, J.phys.Soc. Japon,1954, 9, 594.

(13) A. ROBINSON et R. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworth, Londres, 1955, p 10.

(14) O. POPOVYCH et L. ROGERS, J.am.chem.Soc., 1959, 81, 4469.

(15) A. BALASUBRAMANIAN et C. RAO, Spectroch. Acta, 1962, 18, 1337.

(16) E. KOSOVER, J.am.chem.Soc., 1958, 80, 3261.

(17) E. KOSOWER, J.am.chem.Soc., 1958, 80, 3253.

(18) R. PARISIER, J.chem.Phys., 1956, 24, 250.

(19) H. SPONER, G. NORDHEIM, A. SKLAR et E. TELLER J.chem.Phys., 1939, 7, 207.

(20) D. GRAIG, Discuss. Faraday Soc., 1950, 9, 5.
Proc. Roy. Soc., 1950, 200, A 401.

(21) E. BRAUDE, Ann.Rep.Progress Chem., 1945, 42, 105.

(22) A. BURAVOY, Tetrahedron, 1958, 2, 122.

(23) C. MOSER et A. KOHLENBERG, J.chem.Soc., 1951, 804.

(24) W. FORBES, Can.J.Chem., 1955, 33, 1145 et 1829.

(25) CLAR, "Aromatische Kohlenwasserstoffe", Springer Verlag, Berlin 1952.

(26) F. ALMASY et H. LAEMMEL, Helv.Chim.Acta, 1951, 34, 462.

(27) N. BAYLISS et L. HULME, Australian J.chem., 1953, 6, 257.

(28) M. ITO, K. INUZUKA et S. IMANISHI, J.am.chem.Soc., 1960, 82, 1317

(29) B. WOJTKOWIAK, Thèse Caen, 1961.

(30) O. SVERDLOVA, Optics and Spectroscopy, 1959, 6, 223.

(31) F. BOVEY et S. YANARI, Nature (London), 1960, 186, 1042.

VU
Le Président du Jury

R. ROMANET

VU
Le Doyen

N. LOZAC'H

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université

P.DAURE